Über das Vorkommen und die Verbreitung der Sterine im Tier- und Pflanzenreich.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VORGELEGT VON

AUGUST WELSCH

AUS

KONSTANZ.

BUCHDRUCKEREI J. SCHERZ,
OFFENBACH A. M.
1909.

Dekan: **Prof. Dr. Neumann.**

Referent: **Prof. Dr. Gattermann.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543127_0055

Die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, daß cholesterinartige Substanzen, für die Abderhalden[1]) den Gruppennamen „Sterine“ eingeführt hat, im Tier- und Pflanzenreich außerordentlich verbreitet sind und wahrscheinlich als primäre Zellbestandteile, d. h. als in jeder entwicklungsfähigen Zelle vorkommende Stoffe[2]), aufgefaßt werden müssen.

Während man aber früher alle Sterine für identisch mit dem Gallensteincholesterin hielt, wurde neuerdings gefunden, daß im Tier- und Pflanzenreich eine beträchtliche Anzahl verschiedener cholesterinartiger Substanzen vorkommen.

Bisher wurden unter cholesterinartigen Stoffen im allgemeinen solche verstanden, welche dieselben Farbenreaktionen wie das Gallensteincholesterin lieferten. Es erscheint aber notwendig, den Begriff genauer festzulegen. Dies ist nicht ganz leicht, weil die chemische Constitution der Cholesterine noch nicht aufgeklärt ist.

Dorée[3]) will zu den eigentlichen Cholesterinen nur die in der Natur vorkommenden, ungesättigten Alkohole von der Formel $C_{27} H_{46} O$ zählen. Für die

---

[1]) Abderhalden, Lehrbuch der physiol. Chemie. 2. Auflage. 1909. S. 154.

[2]) Hammarsten, Lehrbuch der physiol. Chemie. 6. Auflage. 1907. S. 141.

[3]) Dorée: Bio-Chemical Journ. 4. 73.

beiden wichtigsten Vertreter, das Cholesterin der Gallensteine und das Sitosterin, ist festgestellt, daß ihre Hydroxylgruppe in einem hydrierten Ring und ihre Doppelbindung in einer endständigen Vinylgruppe steht[1][2]). Sie kristallisieren aus Alkohol in Blättchen mit 1 Molekül Krystallwasser, drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links; sie bilden mit konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform, mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure sowie mit Säurechloriden charakteristische Färbungen; sie wirken entgiftend auf Saponine und geben mit Digitonin unlösliche Additionsprodukte[3]).

Die Abgrenzung von Dorée ist etwas eng; denn es giebt in der Natur eine ganze Anzahl Sterine, die dem Cholesterin ganz außerordentlich ähnlich sind, aber nicht die Formel $C_{27}H_{46}O$, sondern eine sehr nahestehende besitzen.

Ganz im Gegensatz zu Dorée will Thoms[4]) den Begriff der Cholesterine möglichst weit fassen und dazu alle hochmolekularen, ungesättigten, ein- und mehrwertigen Alkohole zählen, die in ihrer Zusammensetzung den Polyterpenalkoholen nahe stehen. Ich will hier den Begriff „Sterine“ in dieser erweiterten Form verwenden.

Die Tatsache, daß in der Natur eine größere Anzahl Sterine vorkommen, regt zu neuen Fragen an, die man früher nicht gestellt hat. Sind etwa die Sterine regellos im Tier- und Pflanzenreich verbreitet, oder lassen sich gröbere oder feinere Beziehungen zwischen zoologischer bezw. botanischer Verwandtschaft und dem Auftreten eines bestimmten Sterins

---

[1]) Windaus: Arch. d. Pharm. **246.** 147.
[2]) Pickard und Yates: Journ. chem. Society. **93.** 1928.
[3]) Windaus: Berl. Berichte, **42.** 241.
[4]) Thoms: Arch. d. Pharm. **235.** 39.

nachweisen? Sind also bei Untersuchungen über Vorkommen und Verbreitung der Sterine irgendwelche Regelmäßigkeiten zu beobachten?

Ich erhielt den Auftrag, über diese Fragen Untersuchungen anzustellen und zwar in der Weise, daß ich bei einer Anzahl Pflanzen- und Tierarten die sterinartige Substanz möglichst genau charakterisierte und womöglich identifizierte. Gleichzeitig sollte ich darauf achten, ob etwa die erhaltenen Resultate eine praktische Verwendung zur Unterscheidung von Ölen und Fetten finden könnten. Nach Abschluß meiner Arbeit erschien eine wichtige Untersuchung von Dorée[1]), die ganz ähnliche Ziele verfolgte.

Es soll nun zunächst der augenblickliche Stand der Frage geschildert werden und zwar betreffs Verbreitung von Sterinen

1. im Tierreich und
2. im Pflanzenreich, speziell noch bei Pilzen.

Verbreitung der Sterine im Tierreich.

Bei Durchsicht der Literatur über die tierischen Sterine findet man, daß über die Konstitution des Gallensteincholesterins zahlreiche Veröffentlichungen erschienen sind, über seine Verbreitung sowie über das Vorkommen anderer Cholesterine aber nur wenige. Man weiß daher noch nicht sicher, ob das „typische Cholesterin", das der Gallensteine, im ganzen Tierreich vorkommt, und ob die Zahl verschiedener Cholesterine auch so groß ist, wie bei den vegetabilischen Sterinen. Letzteres scheint jedoch nicht der Fall zu sein.

---

[1]) Dorée: Bio-Chemical Journ. 4. 72.

Die Ansicht Abderhaldens[1]), daß außer dem Gallensteincholesterin noch andere Cholesterine im tierischen Organismus vorkommen, hat bei den höheren Tieren noch keine Bestätigung erfahren. Außer dem schon lange bekannten Isocholesterin, das im Jahre 1872 von Schulze[2]) im Wollfett der Schafe neben dem gewöhnlichen aufgefunden wurde, wurde bei den Vertebraten bis jetzt noch kein weiteres isoliert, obgleich man in den verschiedensten Organen danach geforscht hat. Und diesen Körper rechnet Dorée[3]) als Ausscheidungsprodukt der Haut gar nicht zu den eigentlichen Cholesterinen, sondern stellt ihn mit einem Derivat des Cholesterins, dem Coprosterin[4]), das beim Menschen regelmäßig in den Faeces ausgeschieden wird, in eine besondere Klasse.

Stellt man die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen nach den Tierkreisen[5]) zusammen, so erhält man folgendes Bild.

Vertebraten. Es ist nur Cholesterin[6]) zugegen. Von den Sterinen der Säugetiere ist das aus Kuhmilch[7]), aus Pferdehirn[8]) und aus Kaninchen[3]) genau untersucht und als Cholesterin erkannt worden.

Das Vorkommen von Cholesterin bei den Vögeln ist durch genaue Vergleichung des Sterins aus Hühnereiern[9]) mit dem Gallensteincholesterin bewiesen worden.

---

[1]) Abderhalten: loc. cit.
[2]) Schulze: Berl. Berichte, **6.** 251.
[3]) Dorée: loc. cit.
[4]) Bondzynski und Humnicki: Zeitschr. f. physiol. Chem. **22.** 396. S. auch Berl. Berichte, **29.** 476.
[5]) Nach Claus, Lehrbuch d. Zoologie. 5. Aufl. 1891.
[6]) Über Coprosterin u. Isocholesterin s. oben.
[7]) Menozzi: Chem. Centralbl. **1903.** I. 918.
[8]) Diels u. Linn: Berl. Berichte, **41.** 265.
[9]) Menozzi: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5]. **17.** I. 91.

Auch bei den Reptilien ist nur Cholesterin vorhanden, wie Dorée durch die Untersuchung des Sterins der Ringelnatter[1]) bewiesen hat.

Ebenso ist das Sterin der Fische identisch mit dem Gallensteincholesterin; hier wurde die Makrele[1]) genau untersucht. Es wird daher auch das Sterin aus Karpfeneiern[2]), aus dem Sperma des Lachses[3]) und des Herings[4]) gewöhnliches Cholesterin sein.

Tunicaten. Für diese[5]) ist die Identität des Sterins noch nicht nachgewiesen, aber doch wahrscheinlich.

Molluscen. Hier ist auch nur Cholesterin aufgefunden worden. Dorée isolierte es aus einer Schneckenart, Buccinum undatum[1]). Über das eines Cephalopoden, Octopus vulgaris, berichte ich in dieser Arbeit.

Arthropoden. In den Crustaceen scheint nur Cholesterin vorhanden zu sein; wenigstens fand Dorée im Carcinus moenas[1]) nur dieses.

Bei den Insekten ist dagegen nicht immer Cholesterin zugegen. Es wurden vielmehr verschiedene Sterine gefunden. Aus dem Chrysalidöl, das aus den Puppen von Bombyx mori gewonnen wird, isolierte Lewkowitsch[6]) ein Sterin, das nach ihm mit dem Gallensteincholesterin identisch ist. Tsujimoto[7]) erhielt dagegen aus dem gleichen Material ein bei

---

[1]) Dorée: loc. cit.

[2]) Gobley: Liebigs Annalen, **76.** 360.

[3]) Miescher: Berl. Berichte, **7.** 376.

[4]) Mathews: Zeitschr. f. physiol. Chem. **23.** 406.

[5]) Schütze: Jahresberichte über d. Fortschr. d. Chem. **1889.** 2156.

[6]) Lewkowitsch: Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr. u. Genußm. **13.** 552.

[7]) Nach Dorée: Bio-Chemical Journ. **4.** 82.

143° schmelzendes Sterin, das in seiner Krystallform und im Schmelzpunkt des Acetats (125°) mehr dem Phytosterin entsprach. Nach Menozzi und Moreschi[1]) ist jedoch keine dieser Angaben richtig; sie fanden ein neues Isomeres des Cholesterins, das Bombicesterin, das in allen seinen Eigenschaften eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit dem typischen Cholesterin besitzt. Es unterscheidet sich von ihm etwas in der Krystallform, mehr durch den Schmelzpunkt des Acetats und Formiats; Bombicesterinformiat schmilzt bei 101°, Cholesterinformiat bei 96°, Bombicesterinacetat bei 129°, Cholesterinacetat bei 114°.

Die Gegenwart von Bombicesterin glaubt Dorée[2]) auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung bestätigen zu können; er ging nicht von dem käuflichen Chrysalidöl aus, sondern extrahierte die Puppen, verseifte das erhaltene Öl und prüfte den sehr geringen unverseifbaren Rückstand (0,1 g) unter dem Mikroskop. Er fand Krystalle, die von denen des Cholesterins verschieden waren und den Angaben der beiden obigen Forscher entsprachen. Eine geringe Menge der Krystalle glich dagegen völlig denen des Phytosterins. Er vermutet, daß diese von den Maulbeerblättern herrühren, mit denen die Raupen gefüttert wurden.

In der Blatta orientalis[2]) fand Dorée ein Sterin, das dem Cholesterin ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist. Es schmilzt bei 139—140°, Cholesterin bei 147°. Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure werden die Ränder der Krystalle nicht rot. Es läßt sich in Pyridinlösung nicht wie das gewöhnliche Cholesterin benzoylieren. Es giebt aber

---

[1]) Menozzi und Moreschi: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5]. **17.** I. 95.

[2]) Dorée: loc. cit.

die Salkowskische Reaktion. Weiter konnte es nicht charakterisiert werden, da die Ausbeute an reiner Substanz zu gering war.

Ob die in der Literatur erwähnten Sterine der Schmetterlingseier[1]) und des Bienenwachses[2]) Cholesterin sind, ist noch ungewiß.

Über die Sterine der Lytta vesicatoria und der Melolontha vulgaris, die von mir untersucht wurden, berichte ich später.

Vermes. Bei diesen wurde bis jetzt nur Cholesterin gefunden. Dorée untersuchte eine Annelide, Lumbricus terrestris[3]); das Sterin des zur Klasse der Plattwürmer gehörigen Bothriocephalus latus fand ich identisch mit dem Gallensteincholesterin.

Echinodermen. Aus einem Seestern, Asterias rubens[3]) isolierte Dorée ein Sterin, das wohl zur gleichen Gruppe wie das Cholesterin gehört, sich aber von ihm in verschiedener Hinsicht unterscheidet. Es giebt die Salkowskische Reaktion, absorbiert rasch Brom; dagegen krystallisiert es aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 143—144° schmelzen, während jenes Tafeln vom Schmelzpunkt 147° bildet. Das Acetat schmilzt bei 128—130°, Cholesterinacetat bei 114°; das Benzoat ist im Gegensatz zum Cholesterinbenzoat in kaltem absolutem Alkohol völlig löslich. Weitere Charakterisierung war ebenfalls wegen Materialmangels unmöglich.

Über das von Mathews aus dem Sperma des Seeigels Arbacia[4]) erhaltene Sterin ist nichts Näheres bekannt.

Coelenteraten. Diese zerfallen in zwei große Unterkreise, die Schwämme und die Nesseltiere.

---

[1]) Tichomiroff: Zeitschr. f. physiol. Chem. **9**. 525.
[2]) Berg: Chem. Centralbl. **1908**. II. 898.
[3]) Dorée: loc. cit.
[4]) Mathews: Zeitschr. f. physiol. Chem. **23**. 401.

Von letzteren wurden bis jetzt nur die Seeanemonen, Actinia equina und Tealia crassicornis[1]), untersucht und nur Cholesterin gefunden.

Dagegen kommt es bei den Schwämmen, welche die niederste bisher untersuchte Klasse sind, überhaupt nicht vor, sondern ist dort durch andere ihm mehr oder weniger ähnliche Sterine ersetzt. Analog besitzen auch die niedersten Pflanzen, die Pilze, Sterine, die von denen der höheren verschieden sind.

Im Meerschwamm Suberites domuncula fand Henze[2]) ein Sterin, das Spongosterin, das sich von dem Cholesterin in einer Anzahl Eigenschaften unterscheidet. Ihm kommt die Formel $C_{27}H_{48}O$ zu; es hat also zwei Wasserstoffatome mehr im Molekül als Cholesterin. Die Krystallform ist etwas anders; es schmilzt bei 123°, jenes bei 147°, und besitzt ein geringeres Drehungsvermögen:

$[\alpha]_D = -19{,}6°$, beim Cholesterin $[\alpha]_D = -31°$.

Das Acetat schmilzt bei 124°, Cholesterinacetat bei 114°, das Benzoat bei 128°, Cholesterinbenzoat bei 145°. Es giebt kein wohlcharakterisiertes Additions- oder Substitutionsprodukt mit Brom. Es hat wahrscheinlich keine Doppelbindung, da das Acetat ein Monobromsubstitutionsprodukt liefert. Ähnlich verhält sich Coprosterin, mit dem es nach Henze isomer ist.

In einem anderen Meerschwamm, Cliona celata, fand Dorée[1]) ein Sterin, das völlig verschieden ist vom Spongosterin; dagegen besitzt es eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Cholesterin und Bombicesterin, mit denen es isomer ist. Dorée schlägt für dies Sterin den Namen Clionasterin vor.

---

[1]) Dorée: loc. cit.

[2]) Henze: Zeitschr. f. physiol. Chem. **41.** 109 u. **55.** 427.

Es schmilzt bei 137—138°, das Cholesterin bei 147°. Ihre Krystallform und ihr Drehungsvermögen ist sehr ähnlich. Das Acetat schmilzt bei 133—134°, Cholesterinacetat bei 114°. Das Benzoat fängt bei 141° an zu erweichen und ist bei 143—144° klar geschmolzen; die entsprechenden Punkte sind beim Cholesterinbenzoat 145° und 178°. Das Dibromid schmilzt bei 114°, jenes bei 123°.

Aus zwei Süßwasserschwämmen, Spongilla lacustris und Ephydatia fluviatilis [1]), wurden zwei Sterine isoliert, die dem Cholesterin ähnlich waren. Sie sind untereinander und auch vom Clionasterin verschieden. Eines von ihnen steht nach Dorée dem Ergosterin nahe und bildet so eine Art Übergang zu den Phytosterinen.

Protozoen. Über deren Sterine liegen noch keine Untersuchungen vor.

Verbreitung der Sterine im Pflanzenreich.

Das Vorkommen von Sterinen im Pflanzenreich ist schon früh beobachtet worden. Aber erst Hesse [2]) wies nach, daß diese Sterine sich vom Gallensteincholesterin durch Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und Krystallform unterscheiden. Durch zahlreiche spätere Untersuchungen ist dieser Befund von Hesse bestätigt worden, und bemerkenswerter Weise ist das Gallensteincholesterin bisher noch nie im Pflanzenreich aufgefunden worden.

Die Durchforschung des Pflanzenreichs nach Sterinen hat auch ergeben, daß die Zahl der Phytosterine größer ist, als die der „Zoosterine". Ob aber

---

[1]) Dorée: loc. cit.

[2]) Hesse: Liebigs Annalen, **192.** 175.

den einzelnen Phytosterinen eine auf bestimmte Pflanzengruppen beschränkte Verbreitung zukommt, kann noch nicht entschieden werden; nur bei den Sterinen der Pilze scheint dies zuzutreffen. Um diese Frage zu beantworten, ist vor allem eine genaue Kenntnis der einzelnen Phytosterine nötig; diese Bedingung ist bis jetzt bei den wenigsten erfüllt. Meist begnügte man sich festzustellen, daß ein Sterin vorhanden ist, und ihm, wenn die Konstanten nach einer oft ungenügenden Reinigung von den bisher angegebenen etwas verschieden waren, einen Namen zu geben. Eingehend untersucht sind bis jetzt nur wenige Phytosterine.

Am weitesten verbreitet erscheint von diesen das Sitosterin ($C_{27}H_{46}O + H_2O$) zu sein. Es wurde von Burian[1]) aus Roggen- und Weizenkeimlingen gewonnen und von ihm und später von Ritter[2]) eingehend untersucht und genau charakterisiert. Eine Reihe von Phytosterinen hat sich bei genauer Vergleichung als mit ihm identisch erwiesen. Sehr wahrscheinlich sind fast alle zwischen 132° und 138° schmelzende Phytosterine nur mehr oder weniger reines Sitosterin. Erwähnt sei hier nur, daß die in letzter Zeit ausdrücklich als neu beschriebenen Sterine, Ampelosterin[3]) und Sojasterol[4]), sich so wenig von Sitosterin unterscheiden, daß sie vermutlich nur nicht völlig gereinigtes Sitosterin sind.

Außer ihm sind in den Pflanzen eine Anzahl höher schmelzender Sterine gefunden worden, die durch eingehende Untersuchungen als chemische Individuen charakterisiert wurden. Es sind dies das in den Calabarbohnen vorkommende Stigmasterin

---

[1]) Burian: Monatshefte f. Chem. **18**. 572.
[2]) Ritter: Zeitschr. f. physol. Chem. **34**. 461.
[3]) Sani: Chem. Centralbl. **1905**. I. 386.
[4]) Klobb u. Bloch: Bullet. de la. Soc. Chim. [4] **1**. 422.

($C_{30}H_{48}O + H_2O$)[1]), das von Likiernik[2]) aufgefundene Lupeol ($C_{30}H_{50}O$ oder $C_{31}H_{50}O$), welches von Cohen[3]) genau charakterisiert wurde, das α- und das β-Amyrin (beide $C_{30}H_{50}O$), welche von Vesterberg[4]) beschrieben wurden, das Euphorbon ($C_{30}H_{48}O$)[5]) und die zweiwertigen Alkohole Arnidiol[6]) ($C_{28}H_{44}(OH)_2$ (?)) und Onocerol[7]) ($C_{26}H_{42}(OH)_2$ (?)).

Die vielen anderen Sterine sind so wenig genau charakterisiert, daß man nicht weiß, ob es einheitliche Substanzen oder Gemische sind. Ich will daher auf diese hier gar nicht weiter eingehen[8]).

Nur die Sterine der niederen Pflanzen seien noch erwähnt. Wie bei den höheren Tieren das Cholesterin, bei den höheren Pflanzen das Sitosterin, so ist bei diesen das Ergosterin am weitesten verbreitet. Es unterscheidet sich von diesen beiden durch die höheren Schmelzpunkte des freien Sterins und seiner Ester, durch ein stärkeres Drehungsvermögen und einige Farbenreaktionen. Von diesen ist nach Tanret[9]) besonders die folgende sehr charakteristisch.

Ergosterin löst sich völlig in 96—100 %iger Schwefelsäure; schüttelt man Chloroform mit dieser Lösung, so bleibt es farblos. Bringt man dagegen Cholesterin oder Sitosterin mit 96—100 %iger Schwefelsäure zusammen, so färbt sich diese gelb und darauf gelbbraun. Chloroform, welches mit dieser Flüssig-

---

[1]) Windaus u. Hauth: Berl. Berichte, **39.** 4378.

[2]) Likiernik: Zeitschr. f. physiol. Chem. **15.** 415.

[3]) Cohen, Dissert. Utrecht. 1906.

[4]) Vesterberg: Berl. Berichte, **20.** 1242.

[5]) Tschirch u. Paul: Arch. d. Pharm. **243.** 273. u. Emmerling: Berl. Berichte. **41.** 1373.

[6]) Klobb: Bullet. de la Soc. Chim. **33.** 1075.

[7]) Thoms: Arch. d. Pharm. **235.** 28.

[8]) Eine ausgezeichnete Zusammenstellung findet sich in Cohens Dissertation: Über Lupeol.

[9]) Tanret: Chem. Centralbl. **1908.** II. 1933.

keit geschüttelt wird, färbt sich gelb, darauf gelbbraun und schließlich dunkelrot.

Ergosterin wurde zuerst von Tanret[1]) im Mutterkorn aufgefunden und als ein von den übrigen Phytosterinen verschiedenes Sterin erkannt. Weitere Untersuchungen ergaben, daß alle Pilze die man darauf prüfte, Sterine enthielten, die sich ähnlich wie das Ergosterin verhielten. Gérard fand solche in Penicillium glaucum und Äthalium septicum[2]), in der Bierhefe, in Mucor mucedo und in Lobaria pulmonacea[3]). Weiter beschäftigte sich damit Ottolenghi[4]), ferner Zellner, der den Fliegenpilz, Amanita muscaria[5]), den Trametes suaveolus[6]) und den Polyporus igniarius[7]) untersuchte. Überall wurden nur ergosterinartige Substanzen gefunden, während in höheren Pflanzen nie solche Sterine beobachtet wurden.

In letzter Zeit gelang es Tanret[8]), das Ergosterin aus Mutterkorn in zwei Componenten zu zerlegen. Diese, das eigentliche Ergosterin ($C_{27}H_{42}O + H_2O$) und das Fungisterin ($C_{25}H_{40}O + H_2O$ (?)), unterscheiden sich durch ihren Kohlenstoffgehalt, durch die Schmelzpunkte und das Drehungsvermögen und durch einige Farbenreaktionen deutlich von einander. Seiner Meinung nach sind auch die andern aus niederen Pflanzen isolierten Sterine Gemische verschiedener ergosterinartiger Substanzen; und zwar bestehen sie, soweit ihr Drehungsvermögen zwischen — 22° und — 126° liegt, welches die entsprechenden

---

[1]) Tanret: Compt. rend. **108.** 98.
[2]) Gérard: Compt. rend. **114.** 1544.
[3]) Gérard: Chem. Centralbl. **1895.** II. 229.
[4]) Ottolenghi: Chem. Centralbl. **1906.** I. 541.
[5]) Zellner: Monatshefte d. Chem. **26.** 727.
[6]) „ „ „ „ **29.** 45.
[7]) „ „ „ „ **29.** 1171.
[8]) Tanret: Compt. rend. **147** 75. u. Chem. Centralbl. **1908.** II. 1933.

Werte für Fungisterin und Ergosterin sind, aus diesen beiden Sterinen.

Anhangsweise sei hier kurz die Literatur angegeben, die seit der Hauth'schen Arbeit[1]) erschienen ist oder dort nicht erwähnt wurde.

Zunächst seien die Arbeiten angeführt, die sich mit der Identifizierung einer Reihe von früher aufgefundenen Stoffen mit den oben erwähnten, gut charakterisierten Alkoholen beschäftigten. Das Krystallalban von Tschirch[2]) ist identisch mit Lupeolcinnamat[3]), der Ilicylalkohol von Personne[4]) mit α-Amyrin[5]). Nach Cohen sind die von Tollens und Sack[6]) im Bresk aufgefundenen Stoffe, Alstol, Alstonin und Isoalstonin, keine einheitlichen Substanzen, sondern ein Gemisch, in dem Lupeol, α- und β-Amyrin enthalten sind[7]); das α-Balalban von Tschirch[8]) ist β-Amyrinacetat[9]), daß Anthesterin von Klobb[10]) ist nichts anderes als Lupeol[11]). Der phytosterinartige Stoff, den Marek[12]) im Milchsaft von Asklepias syriaca fand, ist nach Cohens Meinung identisch mit β-Amyrinacetat[13]). Letzterer fand ferner in der Balata[14]) neben einem noch unbekannten Sterin Lupeol und β-Amyrin, im Rubber[15]) β-Amyrin und einen Alkohol, der sich mit dem Isocholesterin identisch erwies[16]). Das Sterin des Insektenpulvers, mit dem sich schon Zuco[17]) beschäftigt hatte, fand er verschieden von Amyrin und Lupeol[18]), obwohl es mit diesen sehr große Ähnlichkeit hat.

---

[1]) Hauth, Dissert. Freiburg 1907.
[2]) Tschirch: Arch. d. Pharm. **241.** 485.
[3]) v. Romburgh: siehe Cohen: Arch. d. Pharm. **245.** 243.
[4]) Personne: Compt. rend. **98.** 1585.
[5]) Jungfleisch u. Leroux: Chem. Centralbl. **1909.** I. 26.
[6]) Tollens u. Sack: Berl. Berichte, **37.** 4110.
[7]) Cohen: Arch. d. Pharm. **245.** 236.
[8]) Tschirch: Arch. d. Pharm. **243.** 358.
[9]) Cohen: Arch. d. Pharm. **245.** 245.
[10]) Klobb: Bullet. de la Soc. Chim. [3] **27.** 1229.
[11]) Cohen: Arch. d. Pharm. **246.** 520.
[12]) Marek: Journ. f. prakt. Chem. **68.** 449.
[13]) Cohen: Arch. d. Pharm. **245.** 244.
[14]) Cohen: „ „ „ **246.** 510.
[15]) Cohen: „ „ „ **246.** 515.
[16]) Cohen: „ „ „ **246.** 592.
[17]) Zuco: Gazzeta Chimic. **19.** 209.
[18]) Cohen: Arch. d. Pharm. **246.** 522.

Weniger eingehend sind in den übrigen Arbeiten die aufgefundenen Sterine charakterisiert.

Bei den Untersuchungen von Drogen und sonstiger pharmakognostisch wichtiger pflanzlicher Rohstoffe konnten die Chemiker der Wellcome Chemical Research Laboratories oft Phytosterine isolieren. Sie fanden solche im Stamm von Derris uliginosa[1]), in den von Brucea sumatra stammenden Kô-sam-Samen[2]), deren Phytosterin identisch ist mit dem Rhamnol[3]) der Cascara sagrada, der Rinde von Rhamnus purshiana, ferner in den Samen von Hydnocarpus wightiana und anthelmintica[4]) und in denen der Gynocardia odorata[5]), in der Grindelia, einer aus den getrockneten Blättern und Blütenköpfen der Grindelia robusta oder squarrosa bestehenden Droge[6]), in Aethusa cynapium[7]), in Chailletia toxicaria[8]) und Lippia scaberrima[9]), die ein mit dem der Gynocardiasamen identisches Phytosterin enthielt, in den Blättern von Eriodictyon californium[10]), in der Rinde[11]) und in der Frucht[12]) von Brucea antidysenterica, in der unter dem Namen „Yerba Buena" bekannten und auch medizinisch angewandten, nordamerikanischen Labiate Micromeria Chamissonis[13]) in den oberirdischen Stengelteilen von Ipomea purpurea[14]), in den Olivenblättern[15]), deren Phytosterin den Namen Oleasterol erhielt, und in der Olivenrinde[16]), sowie im abgepreßten Muskatnußöl[17]); der in den Wurzeln und Blättern der Morinda longi flora[18]), aufgefundene Alkohol steht wohl in Beziehung mit den wachsartigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Substanzen, die von andern

---

[1]) Power: Abhandlungen d. Wellcome Chemical Research Laboratories. Nr. 34. S. 10 u. 24.
[2]) Power u. Lees: Abhandl. d. W. Ch. R. L. Nr. 38. S. 11 u. 19.
[3]) Jowett: Abhandl. d. W. Ch. R. L. Nr. 47. S. 8 u. 11.
[4]) Power u. Barrowcliff: Journ. chem. Soc. **87.** 887 u. 893.
[5]) Power u. Barrowcliff: „ „ „ **87.** 898.
[6]) Power u. Tutin: Abhandl. d. W. Ch. R. L. Nr. 57. S. 6.
[7]) Power u. Tutin: Journ. Americ. chem. Soc. **27.** 1468.
[8]) Power u. Tutin: „ „ „ „ **28.** 1170.
[9]) Power u. Tutin: Arch. d. Pharm. **245.** 337.
[10]) Power u. Tutin: Journ. chem. Soc. **90.** II. 885.
[11]) Salway u. Thomas: Chem. Centralbl. **1907.** II. 925.
[12]) Power u. Salway: Chem. Centralbl. **1907.** II. 925.
[13]) Power u. Salway: Journ. Americ. chem. Soc. **30.** 251.
[14]) Power u. Rogerson: Chem. Centralbl. **1908.** II. 887.
[15]) Power u. Tutin: Journ. chem. Soc. **93.** 891.
[16]) Power u. Tutin: „ „ „ **93.** 904.
[17]) Power u. Salway: Journ. chem. Soc. **93.** 1653.
[18]) Barrowcliff u. Tutin: Journ. chem. Soc. **91.** 1907.

Forschern aus der Morinda umbellata-Rinde[1]) und aus der Wurzelrinde der Morinda citrifolia[2]) erhalten wurden.

Aus Tabaksamen konnten Scurti und Perciabosco[3]) ein Phytosterin isolieren, Klobb und Fandre ein anderes aus den Blüten von Linaria vulgaris[4]). In den Wurzeln von Echinophora spinosa fanden Tarbouriech und Hardy[5]) ein von den bisher bekannten verschiedenes Phytosterin Dekker erwähnt das Vorkommen eines lupeolartigen Sterins in der Wurzelrinde von Phyllanthus distichus[6]), von Lupeol in der Rinde von Roucheria Griffithiana und eines andern Phytosterins in der von Cleistantus collina[7]). Emerson und Walker[8]) isolierten bei der Untersuchung der Ibervillea Sonorae, einer in Nordamerika vorkommenden Curcubitacee, ein Phytosterin, ebenso Krzizan[9]) bei der des Öles der Kerne italienischer Johannisbeeren. Die Amapamilch[10]), der Milchsaft einer in Brasilien heimischen Apocynee, enthält auch ein Phytosterin.

Außer dem Hydrocarotin[11]) und dem Carotin, das nach den eingehenden Untersuchungen Willstätters[12]) ein Kohlenwasserstoff und kein Alkohol ist, fanden Euler und Nordenson[13]) in den Möhren einen sauerstoffreicheren Alkohol, das Daucosterin. Aus einem ausländischen Verfälschungsmittel für Butter, dem sogenannten Butteröl, isolierte Buttenberg[14]) ein Phytosterin, dessen Acetat sehr hoch schmolz.

Auffallend ist das von Schreiner und Shorey[15]) berichtete Vorkommen eines phytosterinähnlichen Körpers, des Agrosterols, im schwarzen Tonlehm aus Nord-Dakota. Auch im „Unverseifbaren“ des Montanwachses befinden sich

---

[1]) Perkin u. Hummel: Journ. chem. Soc. **65.** 851.
[2]) Oesterle u. Tisza: Arch. d. Pharm. **246.** 153.
[3]) Scurti u. Perciabosco: Chem. Centralbl. **1907.** I. 282.
[4]) Klobb u. Fandre: Bullet. de la Soc. Chim. [3] **35.** 1210.
[5]) Tarbouriech u. Hardy: Chem. Centralbl. **1907.** II. 969.
[6]) Dekker: Chem. Centralbl. **1908.** II. 1446.
[7]) Dekker: „ „ **1909.** I. 559.
[8]) Emerson u. Walker: Chem. Centralbl. **1909.** I. 560.
[9]) Krzizan: Chem. Centralbl. **1909.** I. 455.
[10]) Rathje: Arch. d. Pharm. **247.** 49.
[11]) Husemann: Liebigs Annalen, **117.** 206.
[12]) Willstätter: Liebigs Annalen, **355.** 1.
[13]) Euler u. Nordenson: Zeitschr. f. physiol. Chem. **56.** 223.
[14]) Buttenberg: Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr. u. Genußm. **15.** 334.
[15]) Schreiner u. Shorey: Chemiker-Zeitung **1908.** 1008.

nach Marcusson[1]) Cholesterinabkömmlinge; und das Gleiche nimmt Rakusin[2]) vom Petroleum aufgrund der Tschugajeff'schen Reaktionen[3]) an. Die optische Aktivität beider Stoffe soll dadurch bedingt sein. Rakusin führt sogar dieses Vorkommen als Beweis für den organischen Ursprung des Petroleums an.

Ich habe eine Anzahl Pflanzen und Tiere auf Sterine untersucht und berichte nun im Einzelnen

I. über Antiarharz,
II. über die Phytosterine des Rüböls,
III. über die Sterine niederer Tiere:
   1. Lytta vesicatoria,
   2. Melolontha vulgaris,
   3. Octopus vulgaris,
   4. Bothriocephalus latus.

---

[1]) Marcusson: Chem. Centralbl. **1908.** II. 724.
[2]) Rakusin: Chemiker-Zeitung. **1906.** 1041.
[3]) Tschugajeff: Maly's Jahresberichte. **1900.** 62.

Ueber Antiarharz.

Der Milchsaft von Antiaris toxicaria hat schon früh wegen seines Gehaltes an einem sehr wirksamen Herzgift, dem Antiarin, Interesse erweckt. Die chemischen Untersuchungen erstreckten sich daher zunächst nur auf dieses Glykosid und berücksichtigten nicht die anderen Bestandteile. Erst De Vry und Ludwig[1]) beschäftigten sich auch mit dem in Petroläther löslichen Teil des Milchsaftes, der als Antiarharz bezeichnet wurde. Sie verseiften dies mit Natronlauge und schüttelten das Verseifungsprodukt mit Aether aus. Aus dieser aetherischen Lösung schied sich ein Stoff aus, der in feinen Nadeln krystallisierte. Leider machen sie gar keine weiteren Angaben, die zur Charakterisierung der Verbindung dienen könnten; nur die Resultate dreier Analysen teilen sie mit, deren Durchschnittswerte 83,86% C und 11,88% H betragen. An Säuren wollen sie Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure gefunden haben.

Nach diesen Forschern beschäftigte sich erst wieder Kiliani[2]) eingehend mit diesem Milchsafte. Er behandelte aber den in Petroläther löslichen Anteil nicht wie jene mit Natronlauge, sondern zerlegte ihn durch Zusatz von Alkohol von verschiedener Stärke in eine Anzahl Fraktionen, von denen die zuletzt ausfallenden besonders gut krystallisierten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt er lange seidenglänzende Nadeln, die bei 173,5° schmolzen und bei der Analyse 84,75% C

[1]) De Vry und Ludwig: Sitzungsberichte der Wiener Akad. 1868. Bd. **57.** Abt. II. S. 56.

[2]) Kiliani: Arch d. Pharm. 1896. **234.** 439.

und 10,57% H ergaben. Aufgrund dieser Zahlen erteilte Kiliani mit allem Vorbehalt dem „krystallisierten Antiarharz“ die Formel $C_{24}H_{36}O$, welche 84,70% C und 10,59% H verlangt. Weiter wurde das Verhalten zu Lösungsmitteln beschrieben und die grosse Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien hervorgehoben.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Kiliani, der noch einen grösseren Vorrat an rohem Antiarharz besass, befasste sich später Herr Dr. Herold mit der Untersuchung des krystallisierten Antiarharzes. Er stellte zunächst eine grössere Menge davon nach Kiliani's Angaben dar und fand, dass es gegen verschiedene Reagentien wie Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin, indifferent ist. Vier von ihm ausgeführte Analysen ergaben als Mittelwert 84,02% C und 10,29% H. Hieraus berechnet sich $C_{19,7}H_{28,7}O$. Seine Molekulargewichtsbestimmungen zeigten jedoch, dass die Formel verdoppelt werden muss.

0,1976 g Sbst. in 10 g Naphtalin: 0,24° Erniedrigung; 0,2850 g Sbst. in 10 g Naphtalin: 0,36° Erniedrigung.

Molekulargewicht gefunden: 568; 546.

Die Formel $C_{39}H_{56}O_2$, die, wie unten gezeigt wird, dem krystallisierten Antiarharz zukommt, entspricht einem Molekulargewicht von 556.

Sowohl dieses reine Produkt, von dem noch einige Gramm vorhanden waren, wie auch das Rohharz wurden mir von Herrn Professor Kiliani für meine Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Das reine Harz (F°. 175°) krystallisierte ich zunächst mehrmals aus Aceton um, bis der Schmelzpunkt bei 176° konstant blieb.

0,2020 g Sbst.[1]): 0,6220 g CO_2, 0,1804 g H_2O.

Gef.[2]): C 83,98% H 9,99%.

---

[1]) Die Substanzen wurden immer bei 100° getrocknet.

[2]) Für die ihr zukommende Formel $C_{39}H_{56}O_2$ berechnen sich 84,11 % C und 10,14 % H.

Ich suchte nun zunächst festzustellen, in welcher Bindungsform die beiden Sauerstoffatome im krystallisierten Antiarharz vorhanden sind. Durch die Versuche von Herold war erwiesen worden, dass das Antiarharz weder eine Hydroxyl- noch eine Carbonylgruppe besitzt. Ich konnte nun zeigen, dass es ein Ester ist.

Untersuchung des krystallisierten Antiarharzes.

3 g völlig reines krystallisiertes Antiarharz wurden mit 200 ccm $10^0/_0$iger alkoholischer Kalilauge vier Stunden am Rückflussskühler gekocht. Auf Zusatz von 150 ccm heissen Wassers fiel sofort ein reichlicher Niederschlag aus, der aus feinen Nadeln bestand. Er wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert; der Schmelzpunkt lag bei 184 —185° und blieb bei weiterem Umkrystallisieren unverändert.

0,1673 g Sbst.: 0,5187 g CO_2, 0,1717 g H_2O.
C_{30} H_{50} O. Ber. C 84,43% H 11,82%
Gef. C 84,38% H 11,48%.

Um die Säure zu gewinnen, wurde das oben erhaltene Filtrat eingedampft, filtiert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Eindunsten weisse Krystalle, die sich als reine Zimmtsäure erwiesen. Sie wurden aus Wasser mehrmals umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt bei 133° konstant blieb und sich auch beim Vermischen mit synthetischer Zimmtsäure nicht veränderte; auf Zusatz von Kaliumpermanganat trat deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf. Auch die Analyse bestätigte das Vorliegen von Zimmtsäure.

0,2030 g Sbst.: 0,5426 CO_2, 0,1095 g H_2O.
C_9 H_8 O_2. Ber. C 72,94% H 5,44%
Gef. C 72,90% H 6,03%.

Bei der Durchsicht der Literatur zeigte es sich, dass das α-Amyrin die gleiche Zusammensetzung und

den gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie der von mir aufgefundene Harzalkohol. Um die vermutete Identität festzustellen, habe ich aus demselben eine Reihe von Derivaten dargestellt, die für α-Amyrin charakteristisch sind.

Acetat: 1 g Harzalkohol wurde mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g entwässertem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler im Oelbad erhitzt und dann in Eiswasser gegossen. Nach längerem Stehen wurde das abgeschiedene Produkt abfiltiert, in 50 ccm Aether gelöst, 30 ccm Alkohol zugesetzt und so lange Aether abdestilliert, bis Trübung eintrat. Es fielen glänzende Blättchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aether-Alkohol konstant bei 221° schmolzen. Dies ist nach Vesterberg[1]) der Schmelzpunkt des α-Amyrinacetates.

0,1284 g Sbst.: 0,3861 g CO_2, 0,1234 g H_2O
$C_{32}H_{52}O_2$. Ber. C 81,98% H 11,19%
Gef. C 82,01% H 10,75%.

Benzoat: Dieses wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen des Alkohols mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Aceton und Alkohol umkrystallisiert. Es bildete lange, prismatische Nadeln, die bei 192° schmolzen. Derselbe Schmelzpunkt wird auch von Vesterberg angegeben.

Das Cinnamat wurde durch vierstündiges Erhitzen von 0,5 g Harzalkohol mit 2 ccm Cinnamylchlorid bereitet. Es wurde aus Aether und Methylalkohol umkrystallisiert und bildete derbe Nadeln, die mehrere Zentimeter lang waren und bei 176,5° schmolzen. Nach dem Vermischen mit dem krystallisierten Antiarharz trat keine Schmelzpunkterniedrigung ein.

---

[1]) Vesterberg: Berichte, 23, 3188.

Durch Vermittlung von Herrn Professor Windaus erhielt ich von Herrn Professor v. Romburgh (Utrecht) α-Amyrin, α-Amyrinacetat und α-Amyrincinnamat, wofür ich diesem auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Es zeigte sich, dass diese Präparate mit den von mir dargestellten inbezug auf Krystallform und Schmelzpunkt (Mischschmelzpunkt) übereinstimmten. Daraus ergibt sich mit Sicherheit, dass der von mir untersuchte Harzalkohol aus reinem α-Amyrin besteht.

Das krystallisierte Antiarharz von Kiliani ist also der Zimmtsäureester des α-Amyrins.

Das Amyrin kommt vor allem in den Elemiharzen vor, wo es auch zuerst aufgefunden wurde. Vesterberg[1]) konnte es in zwei Isomere zerlegen, die er α- und β-Amyrin nannte. Aus den eingehenden Untersuchungen, die Tschirch und seine Mitarbeiter bei zahlreichen Harzen ausführten, geht hervor, dass in den Elemiharzen[2]) stets beide Isomere vorkommen. In Milchsäften, in denen Amyrin neuerdings mehrfach gefunden wurde, ist dagegen meist nur einer von beiden Alkoholen vorhanden. Zum Beispiel isolierte v. Romburgh[3]) β-Amyrinacetat aus der Guttapercha von Payena Leerii, Maurenbrecher[4]) fand α-Amyrin in „Getah kenari"; oben wurde schon erwähnt, dass Cohen β-Amyrin in der Balata[5]) und im Rubber[6]), α- und β-Amyrin im Bresk[7]) nachweisen konnte.

---

[1]) Vesterberg: loc. cit.

[2]) Literatur darüber in Tschirch, die Harze und die Harzbehälter. 2. Aufl. 1906. S. 420—464.

[3]) v. Romburgh: Berl. Berichte, **37.** 3443. Siehe hierzu Cohen: Arch. d. Pharm. **245.** 243.

[4]) Maurenbrecher: Dissert. Göttingen 1906. S. 36.

[5]) Cohen: loc. cit.

[6]) Cohen: loc. cit.

[7]) Cohen: loc. cit.

Hesse[1]) fand Palmityl-β-Amyrin in Cocablättern. Es ist wahrscheinlich, dass sich noch eine Anzahl anderer Harzalkohole mit α- oder β-Amyrin als identisch erweisen werden. Tschirch[2]) vermutet selbst, dass die Resinole[3]) aus dem β-Sumalban der Sumatraguttapercha dem Amyrin nahe stehen.

Auch die Zimmtsäure, die ja in Sekreten weit verbreitet vorkommt, ist neuerdings durch v. Romburgh[4]) in einer Anzahl Guttaperchasorten aufgefunden worden. Die Untersuchungen Tschirchs bestätigten dies für andere Sorten; er fand aber auch zimmtsäurefreie Guttaperchaarten[5]). Immerhin war das von mir im Milchsaft von Antiaris toxicaria nachgewiesene α-Amyrincinnamat bisher als Naturprodukt noch nicht aufgefunden worden.

Untersuchung des Rohharzes.

Nachdem ich den krystallisierten Bestandteil des Antiarharzes identifiziert hatte, untersuchte ich das Rohharz, um zu prüfen, ob noch andere Säuren oder Alkohole darin enthalten sind. Zu diesem Zwecke wurden 100 g Harz mit 1000 ccm 95%igem Alkohol im siedenden Wasserbad unter Rückfluss erhitzt, bis der grösste Teil gelöst war, dann 1000 ccm 4% Natriumalkoholatlösung zugegeben und drei Stunden gekocht. Die heisse Lösung wurde vom Ungelösten (35 g) abfiltriert, ein Teil des Alkohols abdestilliert und Wasser zugegeben. Es entstand ein flockiger Niederschlag, der abfiltriert wurde; das Filtrat wurde auf die Säuren geprüft.

---

[1]) Hesse: Liebigs Annal. **271.** 214.
[2]) Tschirch: loc. cit. S. 928.
[3]) Tschirch u. Müller: Arch. d. Pharm. **243.** 134.
[4]) v. Romburgh: loc. cit.
[5]) Tschirch: loc. cit. S. 950.

Neutraler Anteil: Der Niederschlag (47 g) bestand aus feinen Nadeln, die aus 95%igem Alkohol umkrystallisiert bei 174 – 175° schmolzen. Dies dürfte die Substanz sein, die früher De Vry und Ludwig bereitet hatten.

Um festzustellen, ob in diesem „Rohamyrin" auch β-Amyrin enthalten ist, wurde es nach Cohen's Angaben[1]), ohne es vorher weiter zu reinigen, mit Benzoylchlorid, das in Pyridin gelöst war, stehen gelassen. Aus dem benzoylierten Produkt konnte aber auch durch wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren kein Benzoat mit einheitlichem Schmelzpunkt isoliert werden. Es wurden dabei sehr niedrig schmelzende Fraktionen erhalten, die wahrscheinlich aus dem nicht angegriffenen Teil des Amyrins bestanden. Hochschmelzende Benzoate fanden sich nur in Spuren.

Daher wurde nun nach der von Tschirch[2]) modifizierten Methode Vesterbergs verfahren, auch ohne den gewünschten Erfolg. Einheitliche Substanzen konnten nicht isoliert werden. Die erhaltenen Fraktionen schmolzen unter 180° und waren in warmem Alkohol, in Aether und kaltem Ligroin leichtlöslich.

β-Amyrin, dessen Benzoat in diesen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist und bei 230° schmilzt, ist daher im Antiarharz, wenn es überhaupt darin vorkommt, in äusserst geringer Menge vorhanden.

Um zu einem einheitlichen Benzoat zu gelangen, wurde nun das Rohamyrin so lange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb; es war dies nur unter grossen Verlusten möglich. Das gereinigte Produkt schmolz bei 185°.

Dies wurde auf die übliche Weise mit Benzoylchlorid benzoyliert. Das erhaltene Benzoat wurde aus

[1]) Cohen: Arch. d. Pharm. **245.** 239.
[2]) Tschirch und Saal: Arch. d. Pharm. **241.** 154.

Aether-Alkohol umkrystallisiert. Es bildete schöne Nadeln, die bei 187—188° schmolzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol stieg der Schmelzpunkt bis 192°. In dem obigen bei 185° schmelzenden Produkte ist also kein β-Amyrin enthalten.

Der aus dem Benzoat durch Verseifen zurückgewonnene Harzalkohol schmolz nach dem Umkrystallisieren wieder bei 185°.

0,1753 g Sbst.: 0,5416 g CO_2, 0,1930 g H_2O.
C_{30} H_{50} O. Ber. C 84,43% H 11,82%
Gef. C 84,26% H 12,31%

Der aus dem Rohharz isolierte Alkohol ist daher reines α-Amyrin.

Auch von diesem Amyrin wurde das Acetat und das Cinnamat dargestellt; die erhaltenen Ester zeigten die gleichen Eigenschaften wie die oben beschriebenen.

Der Zimmtsäureester wurde etwas genauer untersucht:

Analyse: 0,1738 g Sbst.: 0,5358 g CO_2, 0,1627 g H_2O.
C_{39} H_{56} O_2. Ber. C 84,11% H 10,14%
Gef. C 84,08% H 10,47%.

Spezifisches Drehungsvermögen: 0,5301 g Sbst. wurden in 15 ccm Cloroform gelöst. $l = 100$ mm, $\alpha = + 2^0\ 47'$

$$[\alpha]_D^{25^0} = + 78^0\ 45'.$$

Zum Vergleich sei das Drehungsvermögen des krystallisierten Antiarharzes angegeben, das von Dr. Herold bei Zimmertemperatur bestimmt worden ist.

0,3858 g Sbst. wurden in 15 ccm Chloroform gelöst. $l = 200$ mm, $\alpha = + 3^0\ 59'$.

$$[\alpha]_D = + 77^0\ 26'.$$

Die Säuren: Das obenerwähnte Filtrat, das beim Ausfällen des Rohamyrins erhalten wurde, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es entstand

eine reichliche Ausfällung, die beim Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen wurde. Dieser wurde abdestilliert. Der Rückstand war bis auf einen kleinen Rest in heissem Wasser löslich und bestand zum grössten Teil aus Zimmtsäure. Ein kleiner Teil war in heissem Wasser unlöslich, er schmolz bei niedriger Temperatur und verhielt sich wie eine Fettsäure. Er wurde zunächst mit wenig Petroläther verrieben und dann wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei bildeten sich glänzende Blättchen, die bei 69° schmolzen und sich bei genauerer Untersuchung als reine Stearinsäure erwiesen.

Im Anschluss daran möchte ich darauf hinweisen, dass die von mir mit Bleichromat ausgeführten Elementaranalysen stets Werte ergaben, die mit den von Vesterberg[1]) für α-Amyrin und seine Derivate angegebenen Formeln gut übereinstimmen. Die zu niedrigen Werte, die Maurenbrecher[2]) fand, rühren vielleicht daher, dass er mit Kupferoxyd verbrannte. Dies führt, wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, leicht zu falschen Resultaten, da diese Substanzen durch Kupferoxyd nur bei sehr sorgfältigem und langsamem Arbeiten vollständig verbrannt werden. Die Ansicht Maurenbrechers, die er aufgrund seiner Analysen ausspricht, dass das Amyrin mit Cholesterin wahrscheinlich isomer sei, ist daher unrichtig.

---

[1]) Vesterberg: loc. cit.
[2]) Maurenbrecher: Dissert. Göttingen 1906 S. 39.

Ueber die Phytosterine des Rüböls.

Ausser der oben besprochenen theoretischen Bedeutung kommt der genauen Kenntnis der Verbreitung und der Eigenschaften der Sterine auch ein praktischer Wert zu, und zwar für die Nahrungsmittelchemie. Diese verwendet zum Nachweis von Verfälschungen animalischer Fette mit vegetabilischen mit Erfolg Methoden, die auf der Tatsache fussen, dass das typische Cholesterin noch nie im Pflanzenreich aufgefunden werden konnte,[1]) und dass andererseits selbst bei reiner Pflanzenkost nie Phytosterine im Tierfett nachgewiesen wurden.[2]) Davon ausgehend hat B ö m e r[3]) im Jahre 1898 ein Verfahren ausgearbeitet, wonach Zusätze von Pflanzenölen zu tierischen Fetten leicht erkannt werden an der mit dem Mikroskop leicht erkennbaren Veränderung der Krystallform des Cholesterins und an der Schmelzpunktserniedrigung. Noch schärfer ist das später von ihm angegebene Phytosterinacetat-Verfahren[4]). Nach diesem werden nicht die freien Alkohole, sondern deren Acetate isoliert. Schon ein geringer Gehalt an Phytosterin e r h ö h t den Schmelzpunkt.

Auf diese Weise kann man nur Verfälschungen der Tierfette mit Pflanzenölen erkennen; kleine Mengen

---

[1]) Dagegen wurde, wie schon erwähnt, das Isocholesterin von C o h e n im Kubber, einem P f l a n z e n p r o d u k t e, aufgefunden.

[2]) Farnsteiner, Lendrich u. Buddenberg: Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahr.- u. Genußm. **11.** 1.

[3]) Bömer: Zeitschr. für Untersuchung d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1.** 21. u. 82.

[4]) Bömer: Zeitschr. für Untersuchung d. Nahr.- u. Genußm. **4.** 1070.

Cholesterin neben Phytosterin nachzuweisen, gelingt so nicht. Hierfür hat Windaus[1]) eine Methode angegeben, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Bromadditionsprodukte beider Alkohole in Eisessig beruht.

Aehnliche Methoden lassen sich sicherlich auch zur Unterscheidung der verschiedenen Pflanzenfette und -öle ausarbeiten, wenn man von einer grösseren Anzahl Phytosterine auf Grund eingehender Untersuchungen die Eigenschaften und die Verbreitung genau kennt.

In diesem Sinne habe ich mich mit der Untersuchung der Phytosterine des Rüböls beschäftigt.

Das Vorkommen eines Phytosterins im Rüböl wird zum ersten Mal von Hoppe-Seyler[2]) erwähnt. Später beschäftigte sich damit Salkowski[3]), als er nach einer Methode suchte, um Verfälschungen des Lebertrans mit Pflanzenölen nachzuweisen. Schweissinger[4]) prüfte bei seinen Untersuchungen über die Verfälschung des Rüböls mit Fischtran das Verhalten des Phytosterins bezüglich seines Schmelzpunktes beim Zusatz des cholesterinhaltigen Fischtrans. Eingehender hat sich Bömer[5]) damit befasst. Er verglich das Rübölphytosterin und später auch dessen Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat mit den Phytosterinen anderer Herkunft und dem Cholesterin sowie deren entsprechenden Derivaten in bezug auf ihre Schmelzpunkte und die Werte, die bei der Elementaranalyse für sie gefunden wurden. Dabei fiel ihm besonders auf, „dass das Phytosterin des Rüböls, welches in seinem Schmelzpunkt dem Cholesterin am nächsten steht, sich auch in

---

[1]) Windaus: Chemikerzeitung **1906.** 1011.
[2]) nach Salkowski, Zeitschr. f. analyt. Chem. **26.** 570.
[3]) Salkowski: Zeitschr. f. analyt. Chem. **26.** 557.
[4]) Schweissinger: Hilgers Vierteljahrschr. über d. Fortschritte auf dem Gebiete d. Chem. d. Nahr.- u. Genußmittel. **5.** 440.
[5]) Bömer: Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr.- u. Genußm. **1.** 87. u. **4.** 865.

der Elementarzusammensetzung diesem am meisten nähert."[1])

Windaus und Hauth[2]) haben nun vor einigen Jahren eine Methode mitgeteilt, nach welcher das für einheitlich angesehene Phytosterin der Calabarbohnen in zwei Bestandteile zerlegt werden konnte. Der eine, das Stigmasterin C_{30} H_{48} O, dessen Acetat zwei Moleküle Brom addierte, schmolz bei 170°; der andere bedeutend niedriger, schon bei 137° schmelzende Alkohol, dessen Acetat nur ein Molekül Brom aufnehmen konnte, erwies sich bei genauer Vergleichung identisch mit dem Sitosterin (C_{27} H_{46} O)[3]).

Die Angaben von Windaus und Hauth wurden durch Matthes und seine Mitarbeiter für die Kakaobutter[4]) und das Kokosöl[5]) bestätigt. Beide Fette enthielten ein Gemisch von Phytosterinen, die sich Brom gegenüber genau wie Stigmasterin und Sitosterin verhielten. Ob sie aber mit diesen identisch sind, ist nicht festgestellt worden. Eine Anzahl Phytosterine erwies sich bei der Prüfung nach dem angegebenen Verfahren als einheitlich. Das Leinöl enhält nur Sitosterin[6]); ein Phytosterin, das wie das Stigmasterin ein schwerlösliches Tetrabromacetat gibt, fehlt darin. Dasselbe scheint für Baumwollsamenöl[7]), sowie für das Lorberfett[8]) zu gelten. Das von Power und Tutin[9]) aus Lippia scaberrima isolierte Phytosterin ist von Professor Jäger (Groningen) nach dem gleichen Ver-

---

[1]) Bömer: loc. cit. **4.** 876.
[2]) Windaus u. Hauth: Berl. Berichte, **39.** 4378.
[3]) Windaus und Hauth: Berl. Berichte, **40.** 3681.
[4]) Matthes und Rohdich: Berl. Berichte, **41.** 19 u. 1591.
[5]) Matthes u. Ackermann: Berl. Berichte, **41.** 2000.
[6]) Windaus u. Hauth: Berl. Berichte, **40.** 3682.
[7]) Heiduschka u. Gloth: Pharm. Zentralhalle, **49.** 836.
[8]) Matthes u. Sander: Arch. d. Pharm. **246.** 174.
[9]) Power u. Tutin: Arch. d. Pharm. **245.** 342.

fahren und auch krystallographisch untersucht worden. Es ist identisch mit Sitosterin[1]).

Der hohe Schmelzpunkt, den das Rübölphytosterin nach Bömer zeigt, macht es von vornherein wahrscheinlich, dass es einen stigmasterinartigen Körper von höherem Schmelzpunkte enthält. Die nähere Untersuchung hat diese Vermutung bestätigt. Tatsächlich ist es wie das Phytosterin der Calabarbohnen, der Kakaobutter und des Kokosöls ein Gemisch eines stigmasterinartigen und eines sitosterinartigen Stoffes.

Die Arbeit ist mit einem Material durchgeführt, das Herrn Professor W i n d a u s (Freiburg) von Herrn Dr. A. L o e b (Wittenberge) geschenkt worden ist.

T r e n n u n g d e r b e i d e n P h y t o s t e r i n e. 50 g Rohphytosterin wurden in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das erhaltene Acetat (55 g) wurde in 440 ccm Aether gelöst und mit einer Lösung von 33 g Brom in 600 ccm Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung glänzender Krystalle eines Tetrabromacetats, während das Dibromacetat des zweiten Alkohols in Lösung blieb.

T e t r a b r o m a c e t a t: Die Krystalle wurden nach zweistündigem Stehen abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Es waren 21 g. Sie wurden aus heissem Chloroform unter Zusatz von Alkohol wiederholt umkrystallisiert und fielen hierbei in Form gut ausgebildeter rhombischer Tafeln aus. Sie sind sehr wenig löslich in Methylalkohol, in Aethylalkohol und in Eisessig, schwer löslich in Aceton und Aether, leicht löslich in Chloroform. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzen sie sich bei 209° unter Braunfärbung.

[1]) Briefliche Mitteilung an Herrn Professor Windaus (Freiburg).

Analysen[1]):

0,1502 g Sbst.[2]): 0,2591 g CO_2, 0,0658 g H_2O
0,2024 g Sbst.: 0,3546 g CO_2, 0,1243 g H_2O
0,1681 g Sbst.: 0,1652 g Ag Br
0,2105 g Sbst.: 0,2085 g Ag Br
0,2156 g Sbst.: 0,2150 g Ag Br.

C_{30} H_{46} O_2 Br_4	Ber. C	47,48%	H	6,11%	Br	42,18%
C_{30} H_{48} O_2 Br_4	„ „	47,35%	„	6,36%	„	42,07%
C_{31} H_{50} O_2 Br_4	„ „	48,05%	„	6,51%	„	41,31%
	Gef. „	47,05%	„	6,39%	„	41,82%
	„ „	47,78%	„	6,87%	„	42,15%
					„	42,43%.

Aus diesen Analysen ergibt sich mit Sicherheit, daß die neue Verbindung, die dem Stigmasterinacetattetrabromid ausserordentlich ähnlich ist, weniger Kohlenstoff und mehr Brom enthält als letzteres, das bei der Analyse C 48, 8%, H 7, 1% und Br 40,5 % ergeben hatte.[3]) Die erhaltenen Zahlen passen am besten auf die Formel C_{30} H_{48} O_2 Br_4, die durch einige weitere Analysen (s. unten) wesentlich gestützt wird. Dem neuen Alkohol, für den ich wegen seines Vorkommens im Rüböl den Namen Brassicasterin vorschlagen möchte, würde also die Formel C_{28} H_{46} O zukommen.

Brassicasterinacetat: 10 g Tetrabromid wurden mit 10 g Zinkstaub und 400 ccm Eisessig drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung[4]) wurde heiss filtriert, das Zink noch mehrmals mit Eisessig ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden nach dem Erkalten abfiltriert und

---

[1]) Die Elementaranalysen dieser Verbindung wie auch der übrigen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

[2]) Die Substanzen wurden, falls nichts anderes angegeben, immer bei 100° getrocknet.

[3]) Windaus u. Hauth: Berl. Berichte, **39.** 4382.

[4]) In einigen Fällen färbt sich aus nicht aufgeklärten Gründen die Lösung tiefbraun und ergab bei der Verarbeitung schlechte Ausbeuten an Acetat.

wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildeten sehr dünne, meist sechsseitige Blättchen, die bei 157 bis 158° schmolzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht veränderten. Beim Behandeln mit Brom liefern sie das oben beschriebene Tetrabromadditionsprodukt zurück. In Aceton, Chloroform und Aether sind sie leicht löslich, schwerer in Methyl- und Aethylalkohol.

0,1590 g Sbst.: 0,4731 CO_2, 0,1616 H_2O.
C_{30} H_{48} O_2. Ber. C 81,75% H 10,98%
Gef. C 82,23% H 11,52%.

Brassicasterin. Zur Darstellung des freien Alkohols wurden 5 g reines Acetat in 300 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, mit 25 ccm 50prozentiger Kalilauge versetzt und zwei Stunden unter Rückfluss gekocht; dann wurde Wasser bis zur Trübung zugesetzt und nach dem Erkalten die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb ihr Schmelzpunkt bei 148° konstant. Sie zeigen die Form hexagonaler Blättchen und sind in Chloroform sehr leicht, in Aether weniger, in den übrigen Lösungsmitteln noch weniger leicht löslich. Sie liefern die üblichen Farbenreaktionen der „Sterine" und geben auch mit einer alkoholischen Digitoninlösung ein unlösliches Additionsprodukt.

Analyse: 0,1755 g Sbst.: 0,5422 g CO_2, 0,1929 g H_2O.
C_{28} H_{46} O. Ber. C 84,35% H 11,63%
Gef. C 84,26% H 12,29%.

Krystallwasserbestimmung: 0,8624 g lufttrockenes Brassicasterin verlor bei 100° 0,0362 g H_2 O.

C_{28} H_{46} O + H_2O. Ber. 1 Mol. H_2O 4,33%
Gef. 1 Mol. H_2O 4,20%.

Spezifisches Drehungsvermögen: 0,4856 g Sbst. wurden in 15 ccm Chloroform gelöst.

$l = 200$ mm, $\alpha = -4^0\ 11'$.

0,2263 g Sbst. wurden in 15 ccm Aether gelöst.
$l = 200$ mm, $\alpha = -1^0\ 56'$.

$[\alpha]_D^{18^0} = -64^0\ 25'$ in Chloroform $\qquad [\alpha]_D^{18^0} = -63^0\ 31'$ in Aether.

Dieser Wert ist beträchtlich höher als der des Stigmasterins, für welches Windaus und Hauth $[\alpha]_D^{21^0} = -45{,}01^0$ (in Chloroform) und $[\alpha]_D^{24^0} = -44{,}67^0$ (in Aether) fanden.

Propionat. 2 g reines Brassicasterin wurde zwei Stunden mit 12 g Propionsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht. Das durch Zusatz von Wasser ausgefällte Propionat wurde aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem es in dünnen, vier- und sechsseitigen Blättchen ausfiel. Der Schmelzpunkt lag bei 132°.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,8854 g Sbst. in 10 g Naphtalin: 1,45° Erniedrigung.

$C_{31}\ H_{50}\ O_2$. Ber. 454. Gef. 425.

Proprionattetrabromid. Dieses Derivat wurde bereitet, um durch seine Analyse die Formel des Alkohols sicher zu stellen. 2 g reines Propionat wurden in 20 ccm Aether in der Wärme gelöst und mit 25 ccm einer 5%igen Bromeisessigmischung versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden wiederholt aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Sie bestanden aus gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 206° unter Zersetzung schmolzen und sich gegen Lösungsmittel wie diejenigen des Acetattetrabromids verhielten. Bei der Reduktion lieferten sie das Propionat vom Schmelzpunkt 132° zurück.

Analysen:

0,1624 g Sbst.: 0,2857 g CO_2, 0,0939 g H_2O
0,1871 g „ : 0,3289 g CO_2, 0,1102 g H_2O
0,1575 g „ : 0,1530 g Ag Br
0,2231 g „ : 0,2174 g Ag Br.

$C_{31}\ H_{50}\ O_2\ Br_4$. Ber. C 48,05% H 6,51% Br 41,31%
Gef. C 47,98% H 6,48% Br 41,34%
„ C 47,94% H 6,58% Br 41,46%.

Diese Analysen sprechen sehr zu Gunsten der angenommenen Formel.

Benzoat. Das Benzoat wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen des reinen Alkohols mit Benzoylchlorid dargestellt und wiederholt aus Aether-Alkohol umkrystallisiert. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zeigte es wie das Cholesterylbenzoat einen doppelten Schmelzpunkt, indem es bei 167° zu einer trüben Flüssigkeit schmolz, die bei 169—170° klar wurde; beim Abkühlen zeigte sich eine schöne, blaugrüne Farbenerscheinung. Es ist in Alkohol auch in der Wärme schwer löslich; es scheidet sich daraus beim Erkalten in Form 1—2 cm langer, dünner, seidenglänzender Nadeln ab. Auch aus Aether-Alkohol krystallisiert es in langen, sehr schmalen Nadeln. Im Gegensatz dazu bilden die Benzoate des Stigmasterins und des Sitosterins rechteckige Tafeln, die einen scharfen Schmelzpunkt haben.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften des Stigmasterins und des Brassicasterins zusammengestellt:

	F. P.	$[\alpha]_D$	Acetat		Propionat		Benzoat		Acetattetrabromid
			F. P.	Krystallform	F. P.	Krystallform	F. P.	Krystallform	F. P.
Stigmasterin $C_{30}H_{50}O + H_2O$	170°	—45°	141°	rechteckige Tafeln	122°	nadelförmige Prismen	160°	rechteckige Tafeln	211—212°
Brassicasterin $C_{28}H_{46}O + H_2O$	148°	—64°	158°	sechsseitige Tafeln	132°	vier- und sechsseitige Blättchen	167° und 169–170°	lange Nadeln	209°

Das sitosterinartige Phytosterin.

Während das Brassicasterin sich in allen seinen Derivaten auch unter dem Mikroskop als rein erwies und zweifellos als eine neue einheitliche Substanz angesehen werden muss, kann das gleiche von dem zweiten Phytosterin, dessen Acetat nur ein Molekül Brom addiert, nicht mit Sicherheit behauptet werden. Denn trotz sorgfältiger Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren und Fraktionieren wurden in den Bromadditionsprodukten der Ester, die sich als amorph erwiesen, manchmal doch einzelne gut ausgebildete Rhomben beobachtet, die in ihrer Form völlig den entsprechenden Brassicasterinderivaten glichen. Es gelang trotz zahlreicher Versuche nicht, völlig reine Präparate zu erhalten.

Acetat. Dies wurde aus dem Filtrate des Acetattetrabromids (s. oben) nach dem von Windaus und Hauth angegebenen Verfahren[1]) gewonnen, indem das im Filtrat enthaltene Dibromacetat direkt mit Natriumamalgam und nachher noch mit Zinkstaub reduziert wurde. Bei späteren Versuchen wurde, um eine Verunreinigung mit Brassicasterin soweit als möglich zu verhindern, das Dibromadditionsprodukt aus dem Filtrat durch allmähligen Zusatz von Wasser fraktioniert gefällt und die erhaltenen Niederschläge auf einen Gehalt an Tetrabromidkrystallen durch mikroskopische Untersuchung des in Alkohol schwerlöslichen Teils geprüft. Die völlig amorphen Fraktionen wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und mit Zinkstaub reduziert. Die auf Zusatz von Wasser ausgefallenen Krystalle des Acetats wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Sie fielen als kleine, kurze, rechteckige Prismen aus, die bei 134° schmolzen. Sie sind leicht lös-

[1]) Windaus und Hauth: Berl. Berichte, 40. 3681.

lich in Aether und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem.

Der freie Alkohol. Er wurde aus dem Acetat durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert bildete er vier- und sechsseitige Blättchen, oft mit unscharfer Begrenzung, die bei 142° schmolzen. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie das Sitosterin und gibt auch die gleichen Farbenreaktionen.

Spezifisches Drehungsvermögen: 0,2781 g Sbst. wurden in 15 ccm Aether gelöst.

$l = 200$ mm, $\alpha = -1^0\ 45'$.

0,4425 g Sbst. wurden in 14 ccm Chloroform gelöst.

$l = 200$ mm, $\alpha = -2^0\ 19'$.

$[\alpha]_D^{20^0} = -34^0\ 20'$ in Aether $\qquad [\alpha]_D^{19^0} = -36^0\ 42'$ in Chloroform.

Krystallwasserbestimmung: 1,0265 g lufttrockene Substanz verlor bei 100° 0,0517 g H_2O.

Gef. 5,04%.

Für $C_{27}\ H_{46}\ O + H_2O$ berechnet sich: 1 Mol. H_2O 4,46%.

Analyse: 0,2012 g Sbst.: 0,6149 g CO_2, 0,2199 H_2O.

$C_{27}\ H_{46}\ O$. Ber. C 83,86% H 12,00%

Gef. C 83,35% H 12,22%.

Eine bestimmte Formel kann für dieses Phytosterin noch nicht aufgestellt werden. Die bei der Analyse des Alkohols und seiner Derivate gefundenen Zahlen passen auf die Formel $C_{27}\ H_{46}\ O$, ohne jedoch eine andere nahestehende Formel (z. B. $C_{26}\ H_{44}\ O$) auszuschliessen. Es war nicht möglich, die Formel wie beim Brassicasterin durch Analyse der Bromadditionsprodukte festzulegen, da sowohl das Dibromid des Acetats wie auch das des Propionats amorph ist. Auch das Bromadditionsprodukt des Cinnamats, das voraussichtlich sogar vier Atome Brom enthält, besitzt nur geringes Krystallisationsvermögen und eignet sich daher wenig für analytische Verwertung. Der Versuch, den Ester einer bromierten Säure darzustellen, misslang; beim

Erhitzen des Alkohols mit Brompropionylbromid trat völlige Verharzung ein.

Da das neuerhaltene Phytosterin wahrscheinlich isomer mit dem Sitosterin war, so prüfte ich, ob es nicht vielleicht zu letzterem umgelagert werden könnte. Ein Beispiel für eine solche Reaktion bietet in der „Cholesterinreihe" der Uebergang von β-Cholesterin in gewöhnliches Cholesterin, der von Diels und Linn[1]) über die Benzoate durchgeführt worden ist. Ich habe darum das aus dem Dibromid erhaltene Phytosterin nach ihrem Verfahren benzoyliert.

Benzoat. 2 g Phytosterin wurden mit 4 ccm Benzoylchlorid am Rückflusskühler zunächst eine Stunde auf 150—165°, dann noch eine halbe Stunde auf 190—195° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde noch heiss in Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Benzoat in Aether gelöst und Alkohol zugesetzt. Nach dem Abdestillieren des Aethers fielen Krystalle aus, die aus Aceton mehrmals umkrystallisiert wurden. Aus Aether-Alkohol wurden sie als rechteckige, oft quadratische Tafeln erhalten, die bei 143° schmolzen. Sie sind leicht löslich in Aether, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol.

Bei der Verseifung wurde ein Alkohol vom Schmelzpunkt 142° zurückerhalten. Es kann dies Phytosterin also nicht zu Sitosterin umgelagert werden, denn dies schmilzt bei 137°, sein Benzoat bei 146°.

Analyse des Benzoats: 0,1504 g Sbst.: 0,4596 g CO_2, 0,1370 g H_2O.

$C_{34}H_{50}O_2$ Ber. C 83,20% H 10,27%
Gef. C 83,34% H 10,19%.

Cinnamat. Dieses wurde durch vierstündiges Erhitzen des reinen Alkohols mit Zimmtsäurechlorid bereitet. Es wurde aus absolutem Alkohol wiederholt

[1]) Diels und Linn: Berl. Berichte, **41.** 260.

umkrystallisiert und bildete sechsseitige Blättchen vom Schmelzpunkte 156°.

0,1505 g Sbst.: 0,4620 g CO_2, 0,1359 g H_2O.

C_{36} H_{52} O_2. Ber. C 83,66% H 10,15%
Gef. C 83,72% H 10,10%.

Propionat. Der durch Kochen mit Propionsäureanhydrid erhaltene Ester wurde wiederholt aus Aether-Alkohol umkrystallisiert. Er schmolz bei 116 bis 117° und bildete kleine nadelförmige, rechteckige Prismen. Er ist in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

Ueber die Sterine niederer Tiere.

1. Lytta vesicatoria.

Ueber die Cholesterine niederer Tiere ist wie überhaupt über den chemischen Aufbau ihres Organismus bis jetzt nur wenig bekannt. Dies ist hauptsächlich dadurch verursacht, dass es schwer, oft unmöglich ist, sich grössere Mengen einer bestimmten Art zu verschaffen. Als daher vor kurzem durch die Firma Merck-Darmstadt das Fett einer Käferart, der Lytta vesicatoria, zur Verfügung gestellt wurde, das bei der Darstellung des Cantharidins aus diesen Tieren als Nebenprodukt erhalten wird, ergriff ich gern die so gebotene Gelegenheit, durch genaue Untersuchung dieses Materials unsere Kenntnisse über die Cholesterine niederer Tiere etwas zu erweitern.

Das gleiche Fett ist schon früher einmal von Gössmann[1]) untersucht worden. Er beschäftigte sich aber nur mit den Säuren eingehender und fand darin Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure angeblich nur an Glycerin gebunden.

Das von mir untersuchte „Cantharidenfett" war ein schwarzgrünes Oel von dickflüssiger Consistenz. Zunächst wurde durch Vorversuche festgestellt, wie man am einfachsten aus grösseren Mengen den unverseifbaren Anteil gewinnen kann.

Zuerst wurden nach „Ritter"[2]) 100 g Fett mit Natriumalkoholat verseift, die Lösung mit Natrium-

[1]) Gössmann: Liebigs Annalen, **86.** 317. [1853] u. **89.** 123. [1854].

[2]) Ritter: Zeitschr. f. physiol. Chem. **34.** 456.

chlorid versetzt, eingedampft und der Rückstand getrocknet und gepulvert. Ein Teil wurde in einem großen Soxhlet, der andere grössere in einem Lehmann'schen Extraktionsapparat mit Aether extrahiert.

Gleichzeitig wurden 100 g Fett nach „Böm er"[1]) verseift, das Verseifungsprodukt mit Wasser verdünnt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Es zeigte sich, dass man auf diese Weise rascher und teilweise auch mit besserer Ausbeute das Fett verarbeiten konnte; das erste Verfahren war viel umständlicher und die Ausbeute war bei dem Lehmann'schen Apparat auffallend gering. Es hatte den Anschein, als ob der Aether die grosse Masse in dem weiten Gefässe nicht recht durchdringen könnte; er lief grösstenteils aussen ab, da das Pulver, wie sich nachher zeigte, während der Extraktion zu einem harten Ballen zusammengeklebt war.

Es wurde daher weiterhin nur noch nach „Bömer" verfahren, nur wurde mehr Alkohol zur Verseifung verwendet, da bei dem Vorversuche die Masse so dick wurde, dass sie nur schwer umzuschütteln war.

Verseifung des Fettes: Es wurden daher jeweils 100 g Fett mit 60 g 50prozentiger Kalilauge und 50 ccm Alkohol zwei Stunden unter häufigem Umschütteln erhitzt; die verseifte Masse wurde noch warm in einen Schütteltrichter gegeben, mit 150 ccm Wasser nachgespühlt und mit 500 ccm Aether ausgeschüttelt. Es trat so ziemlich rasch eine Trennung der beiden Schichten ein. Die Seifenlösung wurde dann noch einmal mit 250 ccm Aether ausgeschüttelt, die erhaltenen Aetherauszüge mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es wurden so 500 g Fett verarbeitet, aus denen 43 g (ca. 9% des

[1]) Bömer: Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr.- u. Genußm. 1. 21.

Fettes) eines hellbraunen Rückstandes von wachsartiger Konsistenz gewonnen wurden.

Der hohe Gehalt an Unverseifbarem in diesem Fette ist bemerkenswert, da die meisten pflanzlichen und tierischen Fette nicht mehr als 1% enthalten.

Isolierung des Cholesterins: Die Reindarstellung des Cholesterins machte grosse Schwierigkeiten. Es zeigte sich, dass der erhaltene Rückstand nicht wie sonst aus fast reinem Cholesterin bestand, sondern grösstenteils von paraffinähnlichen Substanzen gebildet wurde, die nur schwer von diesem zu trennen waren. Das Auskochen mit 70prozentigem Alkohol, wie Menozzi und Moreschi[1]) angeben, führte nicht zum Ziel. Nach zahlreichen erfolglosen Versuchen gelang es endlich auf folgende Weise, etwas Cholesterin so weit zu reinigen, dass es charakterisiert werden konnte.

Das Unverseifbare wurde mit 100 ccm Methylalkohol unter Umschütteln bei 90° digeriert. Es schmolz dabei, ein Teil ging in Lösung, die Hauptmenge bildete am Boden grosse ölige Tropfen. Nach dem Erkalten wurde von dem wieder festgewordenen Rückstand abgegossen. Dieses Verfahren wurde noch achtmal mit der gleichen Menge Methylalkohol wiederholt. Die erhaltenen metylalkoholischen Lösungen wurden, jede für sich, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Da die Filterrückstände namentlich bei den ersten Auszügen sich unter dem Mikroskop noch reich an Krystallen erwiesen, wurden diese in der gleichen Weise wie der ursprüngliche Rückstand mit wenig Methylalkohol behandelt und die Filtrate eingeengt. Die in den verschiedenen Fraktionen entstandenen Niederschläge bestanden meist aus einem Gemisch von Krystallen mit amorphen

[1]) Menozzi und Moreschi: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5]. **17.** I. 95.

Flocken; sie wurden abgesaugt, die Filtrate weiter eingeengt und dies so oft wiederholt, als sich noch etwas krystallinisches abschied. Es wurden so eine grosse Anzahl Fraktionen mit sehr verschiedenen Schmelzpunkten erhalten.

Die über 130° schmelzenden wurden vereinigt und, um sie von den wahrscheinlich noch anhaftenden paraffinartigen Stoffen zu befreien, in möglichst wenig Petroläther in der Wärme gelöst; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 141°. Trotz häufigem Umkrystallisieren aus Petroläther und nachher aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt nicht über 145° gebracht werden.

Eigenschaften des Cholesterins: Dieses bei 145° schmelzende Cholesterin bildet längliche, viereckige, dünne Blättchen, die denen des gewöhnlichen Cholesterins völlig gleichen; es gibt auch die bekannten Farbenreaktionen in gleichem Sinne. Ein Gemisch dieses Cholesterins und des gewöhnlichen, das bei 147° schmilzt, zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung; der Mischschmelzpunkt liegt vielmehr zwischen beiden bei 145,5—146°.

Es schien daher das aufgefundene Cholesterin mit dem gewöhnlichen identisch zu sein; nur ist es durch eine äusserst geringe Menge eines anderen Körpers, der sich nicht entfernen liess, verunreinigt. Um diese vermutete Identität sicher zu stellen, wurden noch einige Derivate dargestellt.

Isobutyrat: Alles reine Cholesterin (es war 0,5 g) wurde mit 3 g Isobuttersäureanhydrid drei Stunden im Oelbad auf 150° erhitzt. Die heisse Mischung wurde in Eiswasser gegossen, das ausgefallene Isobutyrat aus Aether-Alkohol und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Auch hier konnte der Schmelzpunkt nur auf 126,5° gebracht werden, während das ent-

sprechende Derivat des Gallensteincholesterins bei 128° schmilzt. Der Mischungsschmelzpunkt lag bei 126,5—127°. Dieser Ester wurde hauptsächlich deshalb dargestellt, weil er nach Jäger unter sämtlichen Derivaten des Cholesterins die am besten zur Messung geeigneten Krystalle bildet und auch einen scharfen Schmelzpunkt hat, da er keine flüssigen Krystalle bildet. Herr Professor Jäger (Groningen) hatte die Freundlichkeit, auch dieses Isobutyrat zu messen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle vielmals danke. Er fand es völlig identisch mit dem des gewöhnlichen Cholesterins.

Dibromid: Das Isobutyrat wurde verseift; das zurückgewonnene Cholesterin schmolz bei 146°. Ein kleiner Teil davon wurde nach den Angaben von Windaus[1]) in sehr wenig Aether gelöst und mit Bromeisessigmischung versetzt. Es bildete sich bald ein krystallinischer Niederschlag; die abfiltrierten Krystalle wurden mehrmals aus Aether-Eisessig umkrystallisiert; sie schmolzen dann bei 123° und glichen auch in ihrer Krystallform ganz dem gewöhnlichen Cholesterindibromid, das ebenfalls bei 123° schmilzt.

Benzoat: Der Rest des aus dem Isobutyrat erhaltenen Cholesterins wurde nach der von Dorée[2]) angegebenen Methode benzoyliert. Vorversuche mit dem gewöhnlichen Cholesterin ergaben jedoch, dass die von Dorée verlangte theoretisch nötige Menge Benzoylchlorid nicht ausreicht, um die Benzoylierung vollständig durchzuführen, auch wenn man 24 Stunden stehen lässt und nachher noch zwei Stunden erhitzt. Es musste mindestens die vierfache Menge dazu verwendet werden.

---

1) Windaus: Berl. Berichte, **39.** 518.

2) Dorée und Gardner: Proceedings Royal Soc. **80.** 228.

Das Cholesterin (0,2 g) wurde in 5 g mit Kaliumhydroxyd entwässertem Pyridin gelöst und mit 2 g Benzoylchlorid, die ebenfalls in 5 g Pyridin gelöst waren, 24 Stunden stehen gelassen. Die Mischung wurde dann in viel Wasser gegossen, das abgeschiedene Benzoat abfiltriert und aus Aether-Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Es bildete wie das gewöhnliche Cholesterinbenzoat rechteckige Tafeln und zeigte ebenfalls die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes. Es schmolz wie dieses bei 146° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 176—177° klar wurde und beim Abkühlen das für das Cholesterinbenzoat charakteristische Farbenspiel zeigte. Ein Gemisch beider Cholesterinester verhielt sich ebenso.

Das Cholesterin des Cantharidenfettes ist daher identisch mit dem der Gallensteine.

Bei der Untersuchung der oben erwähnten niedrig schmelzenden Fraktionen wurde beim Umkrystallisieren aus Petroläther eine Substanz vom Schmelzpunkt 68° erhalten, die aus diesem in schönen Nadeln sich ausschied, aus Alkohol dagegen nicht deutlich krystallinisch gewonnen werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther blieb der Schmelzpunkt bei 72° konstant. Es ist vermutlich ein gesättigter Alkohol der Paraffinreihe, wie solche auch in den verschiedenen Wachsarten gefunden wurden, z. B. Cerylalkohol C_{27} H_{56} O, F.P. 79°, Isoceryalkohol C_{27} H_{56} O, F. P. 62°, Myricylalkohol C_{30} H_{62} O, F.P. 85°. Er addierte kein Brom und gab auch keine der Cholesterinreaktionen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des Cholesterins, nur in Methylalkohol scheint er etwas leichter löslich zu sein. Da nur wenige Decigramm dieser Substanz erhalten wurden, war eine nähere Untersuchung nicht möglich.

Ein dem Bombicesterin ähnliches Cholesterin konnte dagegen bis jetzt noch nicht aufgefunden werden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass es, allerdings in sehr geringer Menge, zugegen ist, da der unverseifbare Anteil des Cantharidenfettes sich anscheinend aus einer grossen Reihe von Substanzen zusammensetzt.

Wahrscheinlich enthält er auch Paraffine; denn solche wurden schon öfters aus Insekten isoliert, während sie sonst noch nie im Tierreich beobachtet wurden. So fand sich im Ameisenöl ein Kohlenwasserstoff, der als Undekan $C_{11} H_{24}$ erkannt wurde.[1]) Schon länger bekannt ist, dass solche Substanzen im Bienenwachs[2]) vorkommen; Brodie[3]) erwähnt eine Verbindung $C_{30} H_{60}$, das Melen, Schwalb[4]) die Kohlenwasserstoffe $C_{27} H_{56}$ und $C_{31} H_{64}$. Vor kurzem teilten Menozzi und Moreschi[5]) mit, dass sie aus dem Chrysalidöl zwei gesättigte Kohlenwasserstoffe isolieren konnten, von denen der eine bei 62,5°, der andere bei 41—42° schmolz.

Leider war es wegen Zeitmangels nicht möglich, die neben dem Cholesterin noch vorhandenen Substanzen eingehend zu untersuchen, was aber später nachgeholt werden soll.

---

2. Melolontha vulgaris.

Die Untersuchung des Cantharidenfettes hat zu dem überraschenden Ergebnis geführt, dass dessen Cholesterin sicher in der Hauptsache nur aus gewöhn-

---

[1]) Schall: Berl. Berichte, **25**, 1489.
[2]) Siehe v. Fürth, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. Jena. 1903. S. 407.
[3]) Brodie: Liebigs Annalen, **71**. 156.
[4]) Schwalb: Liebigs Annalen, **235**. 110.
[5]) Menozzi und Moreschi: Atti R. Accad. dei Lincei. Roma. [5]. **17**. I. 100.

lichem Cholesterin besteht. Dies steht zwar nicht direkt im Widerspruch mit den früher erwänten Angaben von Menozzi und Moreschi, da die beiden Tierarten, Bombyx mori und Lytta vesicatoria, deren Fette untersucht wurden, wohl zu den Insekten gehören, sich aber doch nicht sehr nahe stehen. Mit grosser Spannung nahm ich daher die Untersuchung einer mit der Lytta vesicatoria nahe verwandten Art, der Melolontha vulgaris, vor, von der ich mir eine grössere Menge verschaffen konnte. Diesmal musste ich jedoch die Gewinnung des Fettes selbst vornehmen.[1])

Die Tiere wurden im Frühjahr gesammelt, mit Chloroform getötet, getrocknet, was aber grosse Mühe verursachte, und dann zerstossen. Ungefähr 100 g davon wurden jeweils in einem Lehmann'schen Extraktionsapparat und ebensoviel in einem grossen Soxhlet zehn Stunden mit Aether extrahiert und der Aether abdestilliert. Es wurden so aus 2 kg trockener Tiere 252 g (12,6% Aetherrückstand erhalten. Dieser war ein dickflüssiges schwarzbraunes Oel von eigentümlichem, unangenehmem Geruche. Es wurde in der bei Lytta vesicatoria angegebenen Weise verarbeitet und ergab 49 g Unverseifbares (2,5% bezogen auf die trockenen Tiere und 19,4% auf das Fett bezogen).

Dieses bestand ebenfalls grösstenteils aus paraffinähnlichen Körpern. Es wurde daher in der oben angegebenen Weise mit Methylalkohol behandelt und die aus den einzelnen Fraktionen erhaltenen Niederschläge ebenfalls aus Petroläther umkrystallisiert.

Da sich bei der Untersuchung des Canthariden-fettes gezeigt hatte, dass durch Umkrystallisieren nur unter grosser Mühe und auch dann nicht vollständig

---

1) Das Fett wurde schon früher einmal von Wittstein (Handwörterbuch der reinen u. angewandten Chemie. Bd. 5 S. 66. Braunschweig 1851.) dargestellt, aber nicht näher untersucht.

eine Reinigung des Cholesterins zu erzielen ist, versuchte ich die Isolierung auf einem anderen Wege, zuerst über das Dibromid, zu erreichen.

Isolierung durch das Dibromid: Eine Fraktion (0,18 g), die bei 139—140° schmolz, wurde in sehr wenig Aether gelöst, 5%ige Bromeisessigmischung zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, und stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit Eisessig, verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Aether-Eisessig umkrystallisiert. Sie waren dabei beständig und schmolzen nach mehrmaligem, sehr verlustreichem Umkrystallisieren bei 122—123°. Wenn man sie neben dem Dibromid des gewöhnlichen Cholesterins erhitzte, schmolzen sie einen halben Grad niedriger als dieses, dessen Schmelzpunkt bei 123—124° lag, und zersetzten sich gleichzeitig mit diesem einige Grad höher. Sie bestanden aus langen Prismen, von denen einige zugespitzt, die andern oben abgeschnitten waren. Das gleiche Bild zeigte ein Kontrollpräparat des gewöhnlichen Cholesterindibromids.

Aus der Bromeisessigmischung fielen auf Zusatz von wenig Wasser noch weitere Krystalle aus, die aber schlecht ausgebildet waren und sich beim Umkrystallisieren zersetzten. Auch die bei der Behandlung einer anderen, bei 129—132° schmelzenden Fraktion mit Bromeisessig erhaltenen Krystalle liessen sich nicht umkrystallisieren, sondern zersetzten sich.

Es wurde darauf verzichtet, den Schmelzpunkt des Dibromids durch Umkrystallieren noch weiter zu erhöhen, da die ganze Substanzmenge nur noch 0,1 g betrug. Diese wurde in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub reduziert.

Acetat aus Dibromid: Aus der erhaltenen sehr geringen Menge Cholesterin wurde das Acetat in

der gewöhnlichen Weise bereitet. Es schmolz bei 110 bis 111°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren scharf bei 114°. Mit dem Acetat des gewöhnlichen Cholesterins vom Schmelzpunkt 114° gemischt trat keine Aenderung des Schmelzpunktes ein.

Die Verluste beim Umkrystallisieren waren so gross, dass die schon vorher sehr geringe Substanzmenge nun nicht mehr ausreichte, um noch ein weiteres Derivat darzustellen.

Es kann aber doch mit grosser Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass es sich hier um ein Cholesterin handelt, das mit dem gewöhnlichen identisch ist.

Das oben erwähnte eigenartige Verhalten der aus der Mutterlauge des Dibromids gewonnenen Krystalle legte die Vermutung nahe, dass noch andere Cholesterine vorhanden sind. Da aber deren Bromadditionsprodukte anscheinend unbeständig sind, können sie nach dem eben beschriebenen Verfahren nicht isoliert werden. Ich wandte daher die von Windaus[1]) angegebene Digitonin-Methode an.

Isolierung nach der Digitonin-Methode. Die über 130° schmelzenden Fraktionen wurden vereinigt; es waren 1,2 g. Diese wurden in 65 ccm 95%igen Alkohols in der Wärme gelöst. Der beim Erkalten ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und das klare Filtrat mit einer heissen Lösung von 2 g Digitonin (Merck) in 100 ccm 95%igen Alkohols versetzt. Der entstandene, aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag wurde nach einstündigem Stehen abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen, um die anhaftenden paraffinartigen Verunreinigungen zu entfernen, und getrocknet. Er wurde durch Auflösen in Methylalkohol, was aber erst nach längerem Kochen

1) Windaus: Berl. Berichte. 42. 240.

am Rückflusskühler eintrat, und vorsichtigem Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalle wieder mit Alkohol und Aether gewaschen. Man erhielt so nach dem Trocknen 2,2 g Digitonincholesterid.

Diese Complexverbindung suchte ich durch Erhitzen mit Kalilauge zu zersetzen, um das freie Cholesterin zu gewinnen.

Die 2,2 g wurden in 170 ccm Methylalkohol gelöst und mit 30 g 50%iger Kalilauge zwölf Stunden lang gekocht. Die Lösung, aus der sich beim Erkalten einiges abschied, wurde mit 300 ccm Wasser versetzt und mit 300 ccm Aether ausgeschüttelt. Es bildete sich an der Berührungsfläche der wässerigen Schicht mit dem Aether eine trübe Zone, die eine in beiden unlösliche Ausscheidung enthielt; es war dies, wie sich nachher zeigte, noch unverändertes Digitonincholesterid. Dies wurde abfiltriert, die nun klaren Flüssigkeiten getrennt, die wässerige Lösung noch zweimal mit 100 ccm Aether ausgeschüttelt, die Aetherauszüge vereinigt, getrocknet, und der Aether abdestilliert. Es blieb ein sehr geringer Rückstand (0,1 g), ein Alkohol, der aus Aethylalkohol umkrystallisiert, bei 138° schmolz.

Das Digitonincholesterid ist also auch bei zwölfstündigem Kochen mit Kalilauge noch grösstenteils unzersetzt. Um diese so beständige Complexverbindung völlig zu zersetzen, wurde sie mit Methylalkohol aus dem Filter herausgelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und die so erhaltenen 1,9 g Substanz mit 20 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden gekocht.

Acetat aus Digitonincholesterid: Der beim Erkalten erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Eisessig, verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wurde der Rest des Acetates durch viel Wasser ausgefällt, aus Methylalko-

hol umkrystallisiert und durch Zusatz von wenig Wasser zur methylalkoholischen Mutterlauge noch eine weitere Fraktion erhalten; diese beiden Fraktionen schmolzen bei 116—117°, bezw. bei 107—108°. Der zuerst erhaltene Niederschlag (0,25 g) hatte dagegen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aether-Alkohol den Schmelzpunkt 122—123°.

Um zu sehen, ob dieser unerwartet hohe Schmelzpunkt durch Zersetzungsprodukte des Digitonins bedingt war, wurde aus gewöhnlichem Cholesterin auf die gleiche Weise das Digitoncholesterid bereitet und dies ebenfalls durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zersetzt. Das so gewonnene Acetat schmolz bei 112°, der Schmelzpunkt stieg nach zweimaligem Umkrystallisieren auf 114°, dem Schmelzpunkte des gewöhnlichen Cholesterinacetats, und blieb dort konstant.

Um sicher zu sein, dass der Schmelzpunkt auch durch keine sonstigen sehr hoch schmelzenden Verunreinigungen verursacht war, wurde das Acetat verseift; der erhaltene Alkohol (0,2 g), der bei 143° schmolz, wurde sofort wieder acetyliert. Das so erhaltene Acetat schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124—125°. Es wurde darauf verzichtet, den endgültigen Schmelzpunkt zu bestimmen, da dieser auch nach mehrmals wiederholtem sehr verlustreichem Umkrystallisieren nicht konstant erhalten werden konnte, und da sonst die Substanzmenge zu gering gewesen wäre, um noch ein weiteres Derivat darzustellen.

Es geht aber schon aus diesen Versuchen mit voller Sicherheit hervor, dass in der Melolontha vulgaris neben gewöhnlichem Cholesterin ein anderes Cholesterin vorhanden ist, dessen Acetat höher schmilzt.

Der freie Alkohol: Der noch übrige Rest des Acetats (0,15 g) wurde mit Kalilauge in der üblichen

Weise verseift. Der erhaltene Alkohol schmolz bei 141 bis 142°. Er gab deutlich die Liebermann-Burchard'sche Reaktion. Die mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure versetzte Lösung einer Probe des Alkohol in Chloroform färbte sich erst rosenrot, dann violett, blau, schliesslich schwach dunkelgrün.

Isobutyrat: Die ganze Menge des erhaltenen Alkohols (0,12 g) wurde mit Isobuttersäureanhydrid zwei Stunden gekocht. Der erhaltene Ester schmolz bei 112—113°. Der Schmelzpunkt, der gegenüber dem des gewöhnlichen Cholesterin-Isobutyrats, der bei 128° liegt, auffallend niedrig war, konnte trotz häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol auch hier nicht zur Konstanz gebracht werden. Aus der ersten Mutterlauge schieden sich beim Stehen wenige Flocken einer bei 86—87° schmelzenden Substanz ab.

Im unverseifbaren Anteil des Fettes der Melolontha vulgaris ist daher sicher neben dem gewöhnlichen Cholesterin noch ein zweites vorhanden, das aber wegen Mangels an Material noch nicht näher charakterisiert werden konnte. In der Hauptsache besteht jedoch das Unverseifbare wie beim Cantharidenfett aus paraffinartigen Substanzen. Auf all diese Stoffe näher einzugehen, wird erst möglich sein, nachdem ich mir weiteres Ausgangsmaterial verschafft habe.

---

3. Octopus vulgaris.

Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, erschien in der Literatur eine kurze Notiz von Henze über das Vorkommen von Cholesterin in einer Molluscenart, in Octopus vulgaris. Henze beschäftigte sich ursprünglich nur mit der Muskelchemie der Octopoden[1]); später dehnte er dann seine Unter-

[1]) Henze: Zeitschr. f. physiol. Chem. **43.** 477.

suchungen auf den ganzen Organismus[1]) aus und fand dabei im Fett des Hepatopankreas ein Cholesterin, das bei 145° schmolz. Durch Vermittlung von Herrn Professor Windaus erhielt ich von Herrn Dr. Henze (Neapel) mehrere Gramm dieses Cholesterins, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Im Folgenden berichte ich über die mit diesem Material angestellten Versuche, durch welche die vermutete Identität mit dem gewöhnlichen Cholesterin sichergestellt wurde.

Acetat: 2 g Cholesterin wurden mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise acetyliert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das erhaltene Acetat bei 114° und zeigte auch beim Mischen mit dem Acetat des gewöhnlichen Cholesterins, dem es auch in seiner Krystallform völlig glich, keine Aenderung des Schmelzpunktes.

Das freie Cholesterin: Das Acetat wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und der freie Alkohol aus Aethylalkohol umkrystallisiert. Er zeigte unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen der Cholesterinkrystalle und gab, wie schon Henze erwähnt, die bekannten Cholesterinreaktionen. Der Schmelzpunkt lag ebenso wie der Mischschmelzpunkt bei 146—147°.

Dibromid: 0,5 g Cholesterin wurden in wenig Aether gelöst und mit Bromeisessigmischung versetzt. Es fielen nach kurzer Zeit Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Aether-Eisessig bei 123° schmolzen und sich einige Grade höher unter Braunfärbung zersetzten. Sie bestanden aus langen, oben meist abgeschnittenen Prismen. Ein aus Gallensteincholesterin in gleicher Weise bereitetes Dibromid verhielt sich in Bezug auf Schmelzpunkt und Krystallform ebenso.

1) Henze: Zeitschr. f. physiol. Chem. **55.** 433.

Isobutyrat: Dies wurde aus dem Rest des freien Cholesterins durch Erhitzen mit Isobuttersäureanhydrid dargestellt. Der erhaltene Ester wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und besass einen Schmelzpunkt von 128°, der sich auch beim Vermischen mit dem Isobutyrat des gewöhnlichen Cholesterins nicht veränderte.

Dieses Präparat wurde ebenfalls von Herrn Professor Jäger (Groningen) untersucht; er fand es bei genauer Messung auch bezüglich der Krystallform übereinstimmend mit dem Isobutyrat des gewöhnlichen Cholesterins.

Das Octopoden-Cholesterin ist also identisch mit dem der Gallensteine.

---

4. Bothriocephalus latus.

Es war mir endlich noch möglich, das Cholesterin einer Plattwurmart, des Bothriocephalus latus, zur eingehenden Untersuchung zu erhalten. Ich verdanke dies Herrn Professor Faust, der es mir auf Vermittlung von Professor Windaus übersandte.

Faust und Tallqvist[1]) beschäftigten sich mit der Bothriocephalusanaemie. Um den hämolytisch wirkenden Körper zu isolieren, extrahierten sie die getrockneten und gepulverten Tiere mit Aether, destillierten den Aether ab, nahmen den Rückstand in möglichst wenig Aether auf und fällten mit Aceton die Lecithine aus. Die Aether-Acetonlösung wurde eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und verseift. Beim Zusatz von Wasser entsand eine Trübung infolge der Ausscheidung des Paarlings der Fettsäuren; dieser

[1]) Faust und Tallqvist: Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. **57.** 367.

wurde beim Schütteln der stark alkalischen Flüssigkeit mit Aether von diesem gelöst. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung hinterblieb eine bald krystallinisch erstarrende Masse, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen Krystallen erhalten wurde. Diese schmolzen bei 147° und gaben die bekannten Farbenreaktionen des Cholesterins.

Ich erhielt von dieser Substanz mehrere Gramm, mit denen ich folgende Derivate bereitet habe.

Acetat: Dies wurde auf die übliche Weise bereitet. Es erwies sich inbezug auf Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit Cholesterinacetat.

Der freie Alkohol: Der durch Verseifung des Acetats zurückgewonnene Alkohol schmolz nach dem Umkrystallisieren wieder bei 147° und bestand aus mit Cholesterin identischen Blättchen; auch der Mischschmelzpunkt lag bei 147°.

Dibromid: Es wurde noch das Dibromid in der schon obenerwähnten Weise bereitet. Es glich bezüglich des Schmelzpunktes und der Krystallform völlig dem normalen Dibromid.

Isobutyrat: Aus einem andern Teil des freien Alkohols wurde noch das Isobutyrat bereitet; es schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 128° und erwies sich, ausser durch den Mischschmelzpunkt, bei genauer Messung, die ebenfalls von Herrn Professor Jäger ausgeführt wurde, auch inbezug auf die Krystallform identisch mit dem gleichen Cholesterinester.

Das Bothriocephaluscholesterin ist daher ebenfalls mit dem menschlichen identisch.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Untersuchung hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Das Gallensteincholesterin kommt auch in niederen Tieren vor. Ich konnte es nachweisen in Lytta vesicatoria, Melolontha vulgaris, Octopus vulgaris und Bothriocephalus latus. Bei den Insekten (Melolontha) findet sich neben dem Gallensteincholesterin ein zweites sehr ähnliches Sterin. Sehr auffallend ist der hohe Gehalt (10% an Unverseifbarem im Fette der Insekten. Die früher untersuchten tierischen und pflanzlichen Fette enthalten durchschnittlich nur 1% Unverseifbares.

2. Das Rüböl enthält zwei Phytosterine. Das eine, das Brassicasterin, konnte genau charakterisiert werden und eignet sich zur Unterscheidung des Rüböls von anderen Pflanzenölen, da es bisher in keinem anderen Pflanzenöl aufgefunden worden ist.

3. Der Milchsaft von Antiaris toxicaria enthält ebenfalls ein Sterin, das als α-Amyrin erkannt wurde. Das von Kiliani aus diesem Milchsaft isolierte „krystallisierte Antiarharz" erwies sich als identisch mit dem Zimmtsäureester des α-Amyrins.

Vorliegende Arbeit wurde in der medizinischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Kiliani für das Interesse, welches er meinen Untersuchungen stets entgegenbrachte, sowie Herrn Prof. Dr. Windaus für die gütige Unterstützung, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.